UNTERSUCHUNGEN ZUR SOLVOLYTISCHEN ERZEUGUNG VON CYCLOPENTEN-(1)-YLKATIONEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Rainer Märkl
aus Tübingen

1981

1980

1 82

UNTERSUCHUNGEN ZUR SOLVOLYTISCHEN ERZEUGUNG VON CYCLOPENTEN-(1)-YLKATIONEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Rainer Märkl
aus Tübingen

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 15.Dezember 198o

Dekan : Prof. Dr. E.Reinhard

1.Berichterstatter : Prof. Dr. M. Hanack

2.Berichterstatter : Prof. Dr. E. Bayer

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,Herrn Professor Dr. Michael Hanack, danke ich herzlich für sein großes Interesse und seine Unterstützung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548919_0082

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Theoretischer Teil

	Seite
I.Einleitung	1
1.Vinylkationen	1
2.Erzeugung von Vinylkationen	2
3.Mögliche Mechanismen bei der Solvolyse von Vinylsubstraten	4
4.Stabilisierung von Vinylkationen	6
5.Geometrie und Struktur von Vinylkationen	6
6.Umlagerungsreaktionen von cyclischen Vinyltriflaten	1o
II.Aufgabenstellung	12
III.Lösungsmitteleigenschaften	14
1.Abhängigkeit der Solvolysegeschwindigkeit von Lösungsmitteleigenschaften	14
2.Solvolysemechanismus	17
IV.Synthese der Triflate	19
1.Darstellung der Ausgangsketone bzw Aldehyde	19
a)Cyclobutancarboxaldehyd	19
b)Bicyclo[3.1.o]hexanon-(2)	21
c)2-Methylcyclopentanon	22
2.Triflatsynthesen	23
a)Umsetzung der Ketone zu den cyclischen Vinyltriflaten	23
b)Darstellung der Triflate ausgehend von den Aldehyden	26
V.Solvolysen	31
1.Versuche zur direkten Erzeugung von Cyclopentenylkationen durch Solvolyse von Cyclopentenyltriflaten	31

a)Cyclopenten-(1)-yltriflat 31
b)2-Methylcyclopenten-(1)-yltriflat 33
c)Bicyclo [3.1.o] hexen-(2)-yl-(2)-triflat 36
2.Versuche zur Erzeugung von Cyclopentenylkationen durch Umlagerung bei der Solvolyse von Triflaten 43
a)Cyclohexylidenmethyltriflat 43
b)Cyclobutylidenmethyltriflat 51
c)2-Methylpropen-(1)-yltriflat 58
d)Cyclobutylidenethyltriflat 62

VI.Synthese der Vergleichssubstanzen 67
1.Cyclohexylidenmethylbromid 67
2.2-Methylpropen-(1)-ylbromid 67
3.Cyclobutylidenmethylbromid 68
a)Methylencyclobutan 68
b)Cyclobutylidenmethylbromid 7o
4.1-Brom-2-methylcyclopenten-(1) 7o

VII.Zusammenfassung 71

Experimenteller Teil

I.Vorbemerkungen 74
1.Gaschromatographie 74
a)gepackte Säulen 74
b)Kapillaren 74
c)präparative GC 74
2.Kapillar-Gaschromatographie/Massenspektroskopie-Kopplung 75
3.Massenspektroskopie 75
4.Infrarotspektroskopie 75
5. ^{1}H-und ^{13}C-Kernresonanzspektroskopie 75

II.Synthesen der Ausgangs-und Vergleichssubstanzen 76

1.Cyclobutancarboxaldehyd 76
a)Cyclobutandicarbonsäure-(1,1)-diethylester 76
b)Cyclobutancarbonsäure 76
c)Cyclobutylmethylalkohol 77
d)Cyclobutancarboxaldehyd 78
2.Bicyclo [3.1.o] hexanon-(2) 79
a)3-Chlorcyclopenten-(1) 79
b)Cyclopenten-(2)-ol 79
c)Bicyclo [3.1.o] hexanol-(2) 8o
d)Bicyclo [3.1.o] hexanon-(2) 81
3.2-Methylcyclopentanon 82
a)1-[Cyclopenten-(1)-yl-(1)-]-pyrrolidin 82
b)2-Methylcyclopentanon 82
4.Cyclohexylidenmethylbromid 83
5.Cyclobutylidenmethylbromid 83
a)Methylencyclobutan 83
b)Cyclobutylidenmethylbromid 85

III.Synthese der Triflate 87

1.Trifluormethansulfonsäureanhydrid 87
2.Carbonat/Anhydrid-Methode 87
3.Versuch der Enolisierung von Carbonylverbindungen mit Kaliumhydrid 9o
4.Synthesen der Trimethylsilylether 91
5.Umsetzung der Silylether zu den Triflaten 93

IV.Solvolysen 97

V.Spektren 1o3

Literatur 117

Abkürzungen

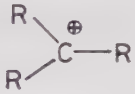
absol.	= absolut
Ausb	= Ausbeute
CTMS	= Chlortrimethylsilan
DK	= Dielektrizitätskonstante
DME	= 1,2-Dimethoxyethan
DMF	= N,N-Dimethylformamid
d.Th.	= der Theorie
EtOH	= Ethanol
FID	= Flammenionisationsdetektor
GC	= Gaschromatographie
GCMS	= Gaschromatographie/Massenspektroskopie
MeOH	= Methanol
Nonaflat	= Nonafluorbutansulfonat
Py	= Pyridin
Sdp	= Siedepunkt
TEA	= Triethylamin
TFE	= 2,2,2-Trifluorethanol
Tf_2O	= Trifluormethansulfonsäureanhydrid
Triflat	= Trifluormethansulfonat
WLD	= Wärmeleitfähigkeitdetektor

THEORETISCHER TEIL

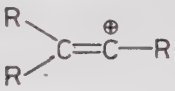
I. EINLEITUNG

1.Vinylkationen

Im Gegensatz zu den schon länger bekannten gesättigten trivalenten Carbeniumionen vom Typ 1 mit planarem sp^2-hybridisiertem Kohlenstoffatom,kennt man Kationen mit disubstituierten Kohlenstoffatomen erst seit kurzer Zeit.Der wichtigste Vertreter dieser ungesättigten Carbeniumionen ist das Vinylkation 2 [1) 2)].



1



2

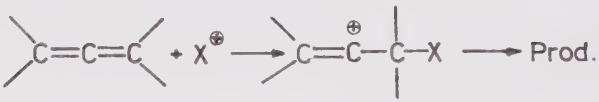
Die Vinylkationen wurden als reaktive Zwischenstufen in organischen Reaktionen lange vernachlässigt.Dieses hat im wesentlichen zwei Gründe:Zum einen wurde den Vinylkationen eine im Vergleich zu ihren gesättigten Analogen sehr hohe Energie zugesprochen,zum anderen waren keine geeigneten Verbindungen vorhanden,aus denen Vinylkationen in Analogie zu den gesättigten Carbeniumionen solvolytisch erzeugt werden konnten.
Während sich durch solvolytische Prozeße aus gesättigten Alkylhalogeniden leicht Carbeniumionen vom Typ 1 erzeugen lassen, reagieren Vinylhalogenide nicht,selbst bei Anwesenheit von Silbernitrat [3)].Das Ausbleiben der Reaktion wurde mit der geringeren Stabilität von Vinylkationen sowie mit der wesentlich stärkeren Kohlenstoff-Halogen-Bindung erklärt.

Einmal besitzt die Bindung infolge Mesomeriefähigkeit des Halogenatoms einen gewissen Doppelbindungscharakter [4], zum anderen wird die σ-Bindung durch den sp^2-hybridisierten Kohlenstoff in Vinylhalogeniden verstärkt [5]. Das Fehlen des dritten Substituenten und damit einer zusätzlichen induktiven Stabilisierung kommt noch hinzu.

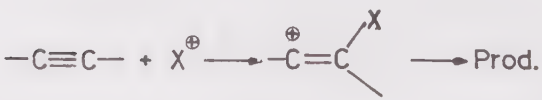
2. Erzeugung von Vinylkationen

Vinylkationen wurden bei Solvolysereaktionen als intermediär auftretende Zwischenstufen erstmals von HANACK und HÄFFNER [6] sowie unabhängig davon von GROB und CSEH [7] postuliert. Vinylkationen können generell auf folgenden Wegen erzeugt werden:

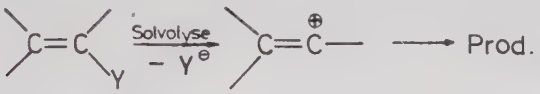
a) elektrophile Addition an Allene [8]



b) elektrophile Addition an Alkine [9]



c) solvolytische Erzeugung durch heterolytische Abspaltung eines Substituenten Y aus einem Vinylsubstrat [1) 2)]



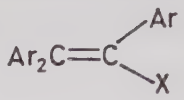
Da Vinylhalogenide nicht solvolytisch in Vinylkationen überführt werden können,war es wichtig,bessere Abgangsgruppen als die Halogene zu finden.Bereits der Einsatz der p-Toluolsulfonatgruppe (Tosylat) brachte einen Fortschritt.Der entscheidende Erfolg zur solvolytischen Erzeugung von Vinylkationen gelang jedoch erst nach der Einführung von "Superabgangsgruppen" wie Trifluormethansulfonat-(Triflat,OTf) oder Nonafluorbutansulfonatgruppe (Nonaflat, ONf) [1o) 11) 12) 13)].

$-OSO_2CF_3 = -OTf$

$-OSO_2C_4F_9 = -ONF$

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die am häufigsten verwendeten Abgangsgruppen und ihre relativen Solvolysegeschwindigkeiten.Daraus wird ersichtlich,daß bei Ersatz der Tosylatgruppe durch die Triflatgruppe ein Substrat etwa 10^5 mal schneller solvolysiert.

Tabelle 1: Vergleich der Abgangsgruppen bei der Solvolyse ($25^{o}C$) von Triarylvinylsystemen



Abgangsgruppe	k_{rel}
p-Toluolsulfonat (Tosylat)	1
p-Brombenzolsulfonat (Brosylat)	3,5
2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat	$2,6 \times 10^{4}$
Fluorsulfonat	$4,2 \times 10^{4}$
Trifluormethansulfonat (Triflat)	$8,1 \times 10^{4}$
Nonafluorbutansulfonat (Nonaflat)	16×10^{4}

3.Mögliche Mechanismen bei der Solvolyse von Vinylsubstraten [1)]

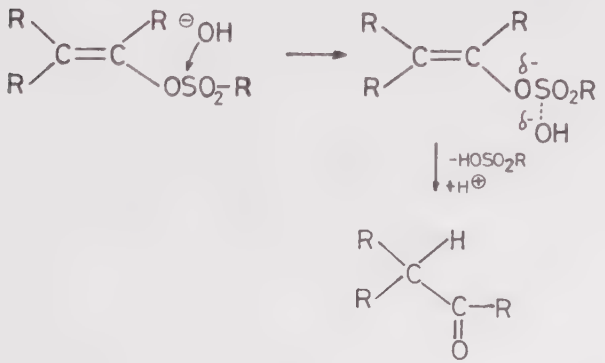
Außer der heterolytischen Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung von Vinylsubstraten in solvolytischen Prozeßen,wobei die Dissoziation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und kinetisch eine Reaktion 1.Ordnung sein sollte, gibt es noch andere mögliche Solvolysemechanismen. Diskutiert werden muß ein elektrophiler oder auch nucleophiler Additions-Eliminierungs-Mechanismus.Die Reaktionsgeschwindigkeit eines elektrophilen Additions-Eliminierungs-Mechanismus hängt stark vom pH-Wert der Solvolyselösung ab.Ein nucleophiler Additions-Eliminierungs-Mechanismus ist nur dann wahrscheinlich,wenn ein starkes Nucleophil angewendet wird.Er kann ausgeschlossen werden,wenn in neutralem Medium die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mit zugesetzter Base zunimmt.

Eine synchrone Eliminierung von HX aus Vinylsubstraten ist nur möglich,wenn ein ß-ständiges Wasserstoffatom vorhanden ist.Bei kleinen und gewöhnlichen Ringsystemen,wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht worden sind,ist eine synchrone Eliminierung aus Spannungsgründen völlig auszuschließen.

Eine S_N2-Reaktion,die bei gesättigten Verbindungen bekanntlich recht häufig auftritt,ist bei Vinylderivaten energetisch ungünstig und bisher noch nicht beobachtet worden [14].

Ein weiterer möglicher Solvolysemechanismus muß diskutiert werden,wenn Vinylsulfonate verwendet werden.Ist die Bildung eines Vinylkations z.B. aus Spannungsgründen stark erschwert, so kann bei Verwendung eines starken Nucleophils als Lösungsmittel anstelle der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung die Sauerstoff-Schwefel-Bindung der Sulfonatgruppe gespalten werden [15) 16].Dieser Vorgang wird als O-S-Spaltung bezeichnet (Schema 1) und benötigt im allgemeinen höhere Temperaturen.Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit Nucleophilie und Konzentration an zugesetzter Base.

Schema 1

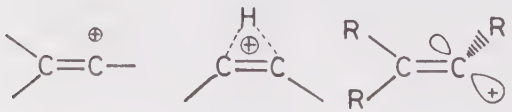


4.Stabilisierung von Vinylkationen

Die intermediäre Ausbildung von Vinylkationen kann außer durch Verwendung von Superabgangsgruppen auch durch Stabilisierung begünstigt werden.Vinylkationen können entsprechend den gesättigten Carbeniumionen durch Substituenten mit Elektronendonor-Eigenschaften stabilisiert werden.Möglich ist eine klassische Stabilisierung durch Substituenten mit positivem induktivem oder mesomerem Effekt sowie eine nichtklassische Stabilisierung durch Substituenten mit besonders gespannten σ-Bindungen,wie z.B. die Cyclopropylgruppe [1) 2)].

5.Geometrie und Struktur von Vinylkationen

Als Strukturformen für das Vinylkation und die substituierten Derivate kommen drei Möglichkeiten in Frage.Dies ist einmal die klassische offene Form 3 ,bei der das Kohlenstoffatom,das die positive Ladung trägt,sp-hybridisiert ist und damit eine lineare Geometrie erfordert.Eine andere Möglichkeit ist die überbrückte Struktur 4 .Weiter kann noch die bent-Form 5 mit einem sp^2-hybridisiertem Kohlenstoffatom diskutiert werden.



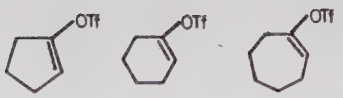
3 4 5

Es wurde eine Reihe von theoretischen Berechnungen für die günstigste Struktur von Vinylkationen angestellt. Heute gilt als gesichert,daß die lineare Anordnung 3 die energetisch günstigste ist [17].

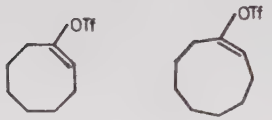
Ein klarer chemischer Beweis für die lineare Anordnung von Vinylkationen bildet die Abhängigkeit der Solvolysegeschwindigkeit von der Ringgröße der eingesetzten cyclischen Vinyltriflate [18) 19) 2o].Tabelle 2 zeigt die Abhängigkeit der Solvolysegeschwindigkeit von der Ringgröße.

Tabelle 2: Solvolysegeschwindigkeiten von Cycloalken-(1)-yltriflaten bei 7o° C

Vinyltriflat	7o% Trifluorethanol $k(sec^{-1})$	5o% Ethanol $k(sec^{-1})$
Cyclopenten-(1)-yl-triflat (6)	$1.o \times 1o^{-9}$	$1.o \times 1o^{-9}$
Cyclohexen-(1)-yl-triflat (7)	$1.1 \times 1o^{-8}$	$1.2 \times 1o^{-8}$
Cyclohepten-(1)-yl-triflat (8)	$3.3 \times 1o^{-5}$	$4.2 \times 1o^{-5}$
Cycloocten-(1)-yl-triflat (9)	$5.5 \times 1o^{-4}$	$4.5 \times 1o^{-4}$
Cyclononen-(1)-yl-triflat (1o)	$2.2 \times 1o^{-2}$	$2.3 \times 1o^{-2}$

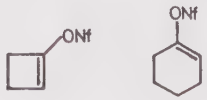


6 7 8



9 10

Die Solvolysegeschwindigkeit steigt in 7o% Trifluorethanol/ Wasser als auch in 5o% Ethanol/Wasser vom Cyclopenten-(1)-yltriflat (6) bis zum Cyclononen-(1)-yltriflat (1o) ständig an.Eine Ausnahme bildet das Cyclobutenylsystem.Cyclobuten-(1)-ylnonaflat (11) solvolysiert 3,7 x $1o^3$ mal schneller als das Cyclohexen-(1)-ylnonaflat (12) [21].



11 12

Solvolysegeschwindigkeit

k_{rel}	3,7 x $1o^3$	1

Der Grund hierfür ist in einer nichtklassischen Stabilisierung des bei der Solvolyse entstehenden Cyclobutenylkations (13) zu suchen [22].

13

Rechnungen haben gezeigt, daß das σ-Orbital der C_2-C_3-Bindung mit dem vakanten p-Orbital des Kations am C_1 überlappen kann.

Mit Ausnahme des Cyclobutenylsystems konnte die Abnahme der Solvolysegeschwindigkeiten der cyclischen Vinyltriflate 1o bis 6 mit der linearen Geometrie von Vinylkationen in Einklang gebracht werden. Je kleiner der Ring ist, desto schwieriger wird es aus Spannungsgründen sein, eine lineare Anordnung zu erzeugen. Die Solvolyse von Cyclohexenyltriflat (7) bis zum Dodecenyltriflat verläuft erwiesenermaßen über ein Vinylkation ab. Aus Analogiegründen wurde angenommen, daß das Cyclopentenyltriflat (6) als das am langsamsten solvolysierende cyclische Vinyltriflat ebenfalls über ein Vinylkation solvolysiert.

Inzwischen wurde jedoch nachgewiesen,daß die Solvolyse von Cyclopentenyltriflat (6) nicht nach einem Vinylkationenmechanismus,sondern über Spaltung der Sauerstoff-Schwefel-Bindung der Triflatgruppe abläuft [16].Die Bildung eines Vinylkations im Cyclopentenylsystem ist aus Spannungsgründen so stark benachteiligt,daß ein mechanistischer Ausweg,nämlich O-S-Spaltung eingeschlagen wird.

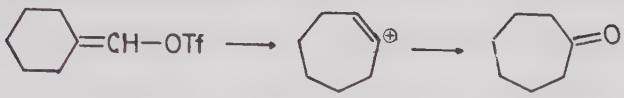
6.Umlagerungsreaktionen von cyclischen Vinyltriflaten

Verläuft die Solvolyse eines cyclischen Vinyltriflats nach einem Vinylkationenmechanismus,so werden sehr oft Umlagerungsprodukte erhalten.Bei der Solvolyse von 1-Cyclopentylidenethyltriflat (14) in wässrigem 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) erhält man unter anderen Produkten 2-Methylcyclohexanon (15) [23].

14 15

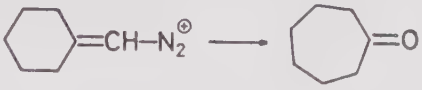
Bei der Solvolyse von Cyclohexylidenmethyltriflat (16) in 5o% TFE/Wasser erhielten STANG und DUEBER [24] zu 95% umgelagertes Cycloheptanon (17) .Die Bildung von 17 wurde von den Autoren mit einer synchronen Abspaltung

der Triflatgruppe und Umlagerung zum Cycloheptenylkation (18) erklärt.



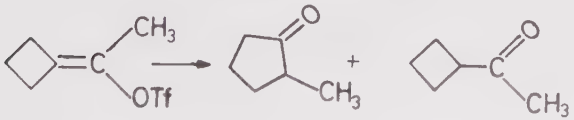
16 18 17

Bei der Erzeugung von Cyclohexylidenmethyldiazoniumionen (19) aus 1-Chlorcyclohexancarboxaldehydsulfonylhydrazon erhielt BOTT ebenfalls unter Ringerweiterung Cycloheptanon (17) [25].



19 17

Die Solvolyse von 1-Cyclobutylidenethyltriflat (20) in 50% Ethanol/Wasser lieferte zu je 50% 2-Methylcyclopentanon (21) und Cyclobutylmethylketon (22) [26].

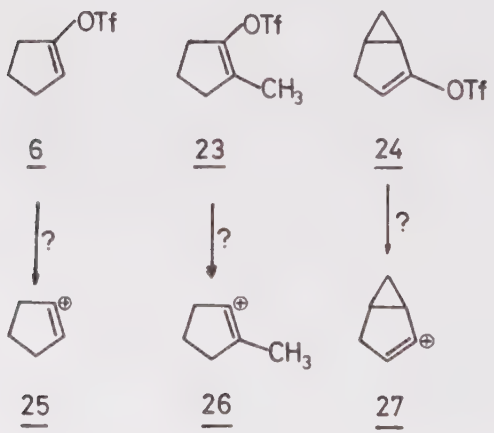


20 21 22

II. AUFGABENSTELLUNG

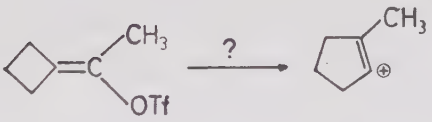
In der vorliegenden Arbeit sollte grundsätzlich die Frage untersucht werden,ob es möglich ist,die Cyclopentenyl-kationen 25,26 und 27 durch Solvolyse der Cyclopenten-(1)-yltriflate 6,23 und 24 oder durch Umlagerungsreaktionen ausgehend von den geeigneten Derivaten 2o und 28 zu erzeugen.Dazu sollten systematisch die Solvolysereaktionen von Cyclopenten-(1)-yltriflat (6),2-Methylcyclopenten-(1)-yltriflat (23) und Bicyclo[3.1.o]hexen-(2)-yl-(2)-triflat (24) untersucht werden,um zu prüfen,ob diese Verbindungen in der Lage sind,solvolytisch Cyclopentenylkationen zu bilden (Schema 2).

Schema 2

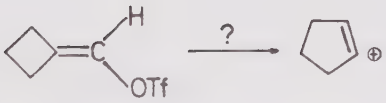


Das Cyclopentenylkation kann wie bereits erwähnt auch durch Umlagerungsreaktionen erzeugt werden.Dazu sollten Cyclobutylidenethyltriflat (20) und Cyclobutylidenmethyltriflat (28) synthetisiert werden und deren Solvolyseprodukte in verschiedenen Lösungsmitteln aufgeklärt werden,um festzustellen,ob es zur Bildung von Cyclopentenylderivaten kommen kann (Schema 3).

Schema 3



20 26



28 25

III. LÖSUNGSMITTELEIGENSCHAFTEN

1. Abhängigkeit der Solvolysegeschwindigkeit von Lösungsmitteleigenschaften [27]

Das Dissoziations- und Solvatationsvermögen von Lösungsmitteln kann durch Kontinuumseigenschaften wie Dielektrizitätskonstante, Dipolmoment oder Brechungsindex schlecht erfaßt werden. In neuerer Zeit wurde deshalb versucht, rein empirische Maßzahlen der Lösungsmittelpolarität zu gewinnen. Man ist bestrebt aus dem Solvolyseeinfluß einer Reaktion Rückschlüße auf die Polarität von Lösungsmitteln zu ziehen. Aus den in einer möglichst großen Zahl von Lösungsmitteln bestimmten Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten werden empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität abgeleitet.

WINSTEIN und GRUNWALD [28] versuchten die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Lösungsmitteln quantitativ zu erfassen (Gleichung 1).

$$\log \frac{k}{k_o} = m\,Y + l\,N \qquad \text{(Gleichung 1)}$$

k = Geschwindigkeitskonstante in einem beliebigen Lösungsmittel

k_o = Geschwindigkeitskonstante in einem Standardlösungsmittel

m = Elektrophilieparameter des Substrats

l = Nucleophilieparameter des Substrats

Y = Ionisierungsstärke des Lösungsmittels

N = Nucleophilie des Lösungsmittels

Als Bezugssystem wurde als erstes t-Butylchlorid (m=1.oo) bei 25° C in 8o% Ethanol/Wasser gewählt und die Ionisierungsstärke dieses Lösungsmittels Y= o.oo gesetzt.Es wurde voraus gesetzt,daß bei t-Butylchlorid keine nucleophile Beteiligung des Lösungsmittels auftritt und die Solvolyse nach einem S_N1-Mechanismus verläuft.Später hat sich Adamantyl-(2)-tosylat als bessere Bezugssubstanz erwiesen,es wird m= 1.oo definiert.
Um über Gleichung 1 eine Nucleophiliereihe von Lösungsmitteln zu bestimmen,wurde Methyltosylat,das nach S_N2 reagiert,mit l= 1.oo und m= o.3o vorgeschlagen [29].
Damit konnten die Nucleophilie-Werte von Lösungsmitteln berechnet werden.Tabelle 3 zeigt die Werte der Ionisierungsstärke und Nucleophilie der wichtigsten Lösungsmittel [3o].

Tabelle 3: Ionisierungsstärke Y und Nucleophilie N einiger Lösungsmittelgemische

Lösungsmittel	Y	N
1oo% EtOH	-1.75	o.oo
1oo% MeOH	-o.92	-o.o4
8o% EtOH	o.oo	o.oo
5o% EtOH	1.29	-o.o9
1oo% TFE	1.8o	-3.8o
8o% TFE	1.95	-1.83
5o% TFE	2.14	-o.93
H_2O	3.49	-o.26

Durch die Messung der Geschwindigkeitskonstanten einer Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln kann man über Gleichung 1 den m-Wert bestimmen.Der m-Wert gibt einen Hinweis auf den Reaktionsmechanismus,für S_N1 gilt $0,5 < m \leq 1$,für S_N2 $0 < m < 0,5$.

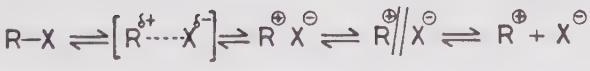
Mit der von Raber entwickelten Trifluorethanol/Ethanol-Methode kann ebenfalls unterschieden werden,ob eine Reaktion nach S_N1 abläuft oder ob eine nucleophile Beteiligung des Lösungsmittels vorliegt [31) 32)].
Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist,sind Ethanol und Wasser stark nucleophile Lösungsmittel,während Trifluorethanol nur eine geringe Nucleophilie besitzt.Trifluorethanol hat dagegen wie auch Wasser eine hohe Ionisierungsstärke. Die Ionisierungsstärke von Ethanol ist gering.
Steigt in einem Ethanol/Wasser-Gemisch der Anteil an Ethanol an,so erfolgt ein Absinken der Ionisierungsstärke, während die Nucleophilie ungefähr gleich bleibt.Eine S_N2-Reaktion benötigt eine hohe Nucleophilie des Lösungsmittels.In verschiedenen Ethanol/Wasser-Gemischen wird sich die Reaktionsgeschwindigkeit deshalb nur wenig ändern, während eine S_N1-Reaktion mit zunehmendem Wasseranteil schneller abläuft.
Wasser ist nucleophiler als Trifluorethanol,beide Lösungsmittel haben eine hohe Ionisierungsstärke.Ein Ansteigen des Trifluorethanolgehalts bewirkt ein Absinken der Nucleophilie,die Ionisierungsstärke ändert sich kaum.Eine S_N1-

Reaktion wird daher von der Veränderung der Zusammensetzung des Trifluorethanol/Wasser-Gemisches kaum beeinflußt, während eine S_N2-Reaktion mit steigendem Trifluorethanolanteil stark abnehmen wird.
Mit dieser Methode kann deshalb entschieden werden,ob die Solvolyse eines Vinyltriflats nach S_N1,d.h. nach einem Vinylkationenmechanismus abläuft oder nicht.

2.Solvolysemechanismus

Die Bildung von Vinylkationen aus Vinyltriflaten verläuft nach einer Reaktion 1.Ordnung.Nach WINSTEIN [33) 34)] vollzieht sich die Dissoziation nicht in einem Schritt, sondern über mehrere ionische Zwischenstufen (Schema 4).

Schema 4



Obergangszustand	inneres (enges) Ionenpaar	äußeres Ionenpaar	freie solvatisierte Ionen

Der erste Schritt,die Bildung eines inneren (engen) Ionenpaars läuft über einen energetisch hochliegenden Obergangszustand ab.Die Ionen befinden sich noch in einer gemeinsamen Solvathülle und haben daher engen Kontakt.Ein Nucleo-

phil kann hier nur von der Rückseite her angreifen,da die Vorderseite durch die Abgangsgruppe abgeschirmt ist.Im zweiten Schritt befinden sich die Ionen immer noch im Bereich gegenseitiger Anziehung,allerdings haben sich einige Lösungsmittelmoleküle dazwischen geschoben.Man spricht von einem äußeren Ionenpaar.Ein Nucleophil kann von der Rückseite her,das Lösungsmittel aber von vorne angreifen.

Im letzten Schritt werden durch weitere Lösungsmittelmoleküle unabhängige vollständig solvatisierte Ionen gebildet.Diese freien Ionen können mit dem Lösungsmittel oder auch anderen Nucleophilen Substitutionsreaktionen eingehen.

Die Dissoziation hängt von der Abgangsgruppe X^-,von der Stabilität des entstehenden Carbeniumions R^+ sowie von der Ionisierungsstärke,Nucleophilie und Dielektrizitätskonstante (DK) des Lösungsmittels ab.Mit steigender DK wird die gegenseitige Anziehung der Ionen herabgesetzt, d.h. es gelingt leichter äußere Ionenpaare oder gar freie solvatisierte Ionen zu bilden.

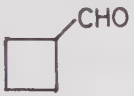
Die Bildung eines inneren Ionenpaars wird dagegen vor allem von dem Ionisierungsvermögen eines Lösungsmittels bestimmt.

IV SYNTHESE DER TRIFLATE

Zur Synthese von Vinyltriflaten steht eine ganze Anzahl von Verfahren zur Verfügung.Fast immer werden als Ausgangsstoffe die entsprechenden Carbonylverbindungen benötigt.Erstes Ziel der Arbeit war es deshalb die geeigneten Ketone bzw. Aldehyde darzustellen.

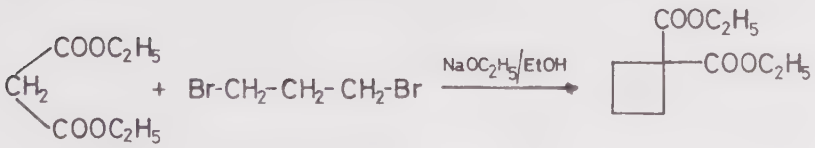
1.Darstellung der Ausgangsketone bzw.Aldehyde

a) Cyclobutancarboxaldehyd (29)



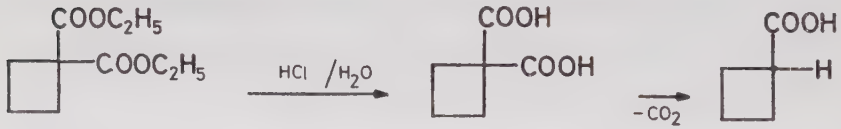
29

Die Kondensationsreaktion von Malonsäurediethylester (30) und 1,3-Dibrompropan (31) mit Hilfe von alkoholischer Natriumethylatlösung liefert in guten Ausbeuten (60-65%) Cyclobutandicarbonsäure-(1,1)-diethylester (32) [35) 36)].



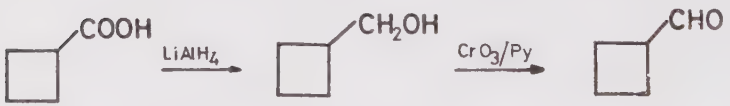
30 31 32

32 wird mit verdünnter Salzsäure zur Cyclobutandicarbonsäure-(1,1) (33) hydrolysiert. 33 decarboxyliert bei Temperaturen um 18o° C zur Cyclobutancarbonsäure (34).



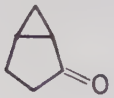
32 33 34

Es gibt mehrere Möglichkeiten, um von der Cyclobutancarbonsäure (34) zum Cyclobutancarboxaldehyd (29) zu gelangen. Als effektivste Methode wird die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum Cyclobutylmethylalkohol (35) [37] und anschließende Oxidation mittels eines Chromtrioxid/Pyridin-Komplexes in Methylenchlorid angesehen [38] [39].



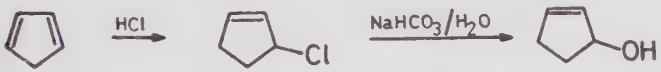
34 35 29

b) Bicyclo[3.1.o]hexanon-(2) (36)



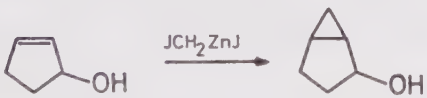
36

Als Ausgangsprodukt dient Cyclopentadien (37).Die Addition von Salzsäuregas liefert 3-Chlorcyclopenten-(1) (38) ,das leicht zu Cyclopenten-(2)-ol (39) hydrolysiert werden kann [4o].



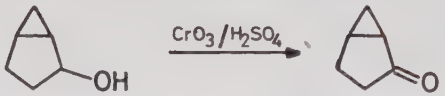
37 38 39

Durch Simmons-Smith-Reaktion von 39 mit einer Zink/Kupfer-Legierung und Dijodmethan kann Bicyclo[3.1.o]hexanol-(2) (4o) gewonnen werden [41) 42)].



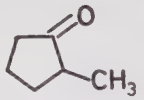
39 40

Die Oxidation von 4o in Chromtrioxid/Schwefelsäure-Lösung liefert in guten Ausbeuten Bicyclo[3.1.o]hexanon-(2) (36) [41].



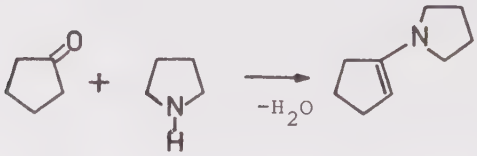
40 36

c) 2-Methylcyclopentanon (21)



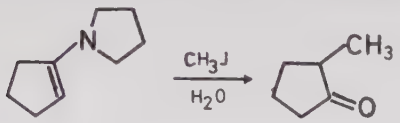
21

Bei der Reaktion von Cyclopentanon (41) mit Pyrrolidin (42) entsteht 1-[Cyclopenten-(1)-yl-(1)]-pyrrolidin (43) [43].



41 42 43

Dieses Enamin kann durch Reaktion mit Methyljodid in Dioxan und anschließender Hydrolyse zu 2-Methylcyclopentanon (21) umgesetzt werden [44].

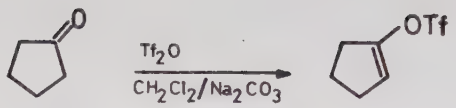


43 21

2.Triflatsynthesen

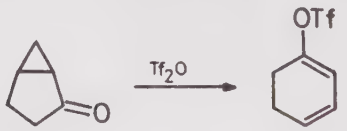
a) Umsetzung der Ketone zu den cyclischen Vinyltriflaten

Cyclopenten-(1)-yltriflat,Cyclobutylidenethyltriflat (20) und 2-Methylcyclopenten-(1)-yltriflat (23) konnten durch direkte Umsetzung von Cyclopentanon (41) ,Cyclobutylmethylketon (22) sowie 2-Methylcyclopentanon (21) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Methylenchlorid als Lösungsmittel und Natriumcarbonat als Pufferbase gewonnen werden. Diese Darstellungsweise wird allgemein als Carbonat/Anhydrid-Methode bezeichnet [45) 26].



41 6

Die Umsetzung von Bicyclo[3.1.o]hexanon-(2) (36) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid lieferte nach der Carbonat/Anhydrid-Methode nicht das gewünschte Triflat 24 .Es entstand vielmehr durch Umlagerung das isomere Cyclohexadien-(1,3)-yl-(1)-triflat (44) .

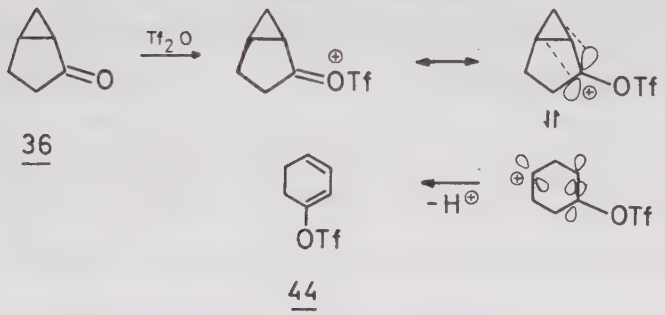


36 44

Ähnliche Ergebnisse wurden schon von MARTINEZ [46] gewonnen, als er versuchte,die homologen bicyclischen Triflate durch direkte Umsetzung der Ketone mit Anhydrid zu synthetisieren. Nach STANG,HANACK,SUBRAMANIAN und HASSDENTEUFEL [47)48)] und unabhängig davon von MARTINEZ [46] wird die Carbonylgruppe eines Ketons bei Reaktion mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid als erstes acyliert.Das dabei entstehende Acyliumkation kann aus der mesomeren Grenzform heraus umlagern.

Die umgelagerte Form kann ein Proton abspalten und so die Entstehung des Triflats 44 erklären.Das in Bezug auf die Doppelbindung konjugierte Triflat 44 ist energetisch günstiger als das mit isolierten Doppelbindungen und wurde als einziges Produkt nachgewiesen (Schema 5).

Schema 5.



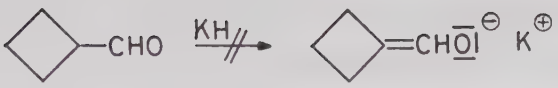
36 44

Eine andere Möglichkeit Triflate zu synthetisieren,beruht darauf,aus der Carbonylverbindung mit einer starken Base (z.B. Kaliumhydrid) das entsprechende Enolat zu bilden, und dieses mit Anhydrid als Triflat abzufangen [49) 5o)]. Der Versuch,Bicyclo[3.1.o]hexen-(2)-yl-(2)-triflat (24) nach dieser Methode zu synthetisieren,schlug fehl.Es wurde auch hier als einzige Verbindung Triflat 44 gewonnen. Offensichtlich findet mit Kaliumhydrid keine Enolisierung statt und das Keton 36 reagiert mit Anhydrid nach oben aufgeführtem Mechanismus (Schema 5).

Die Synthese von 24 gelang nach Erzeugung des Enolats auf eine andere Art und Weise.Dieses Verfahren sei hier nur angedeutet,da bei der Synthese der Triflate 28 und 16 hierauf ausführlich eingegangen wird.
Durch Reaktion einer Carbonylverbindung mit Chlortrimethylsilan (CTMS) unter HCl-Abspaltung wird der Trimethylsilylenolether gewonnen.Dieser kann unter bestimmten Bedingungen mit Methyllithium in das entsprechende Enolat gespalten werden,das mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zum gewünschten Triflat reagiert.

b) Darstellung der Triflate 28,16 und 24 ausgehend von den Aldehyden 29 und 66 und von Bicyclo[3.1.o]hexanon-(2) (36

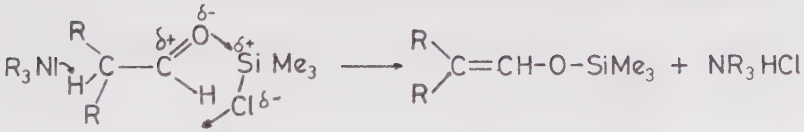
Aldehyde sind mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid nicht zur Reaktion zu bringen.Mehrere Versuche mit Cyclobutancarboxaldehyd (29) in Methylenchlorid und Soda als Pufferbase (Carbonat/Anhydrid-Methode) bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten brachten keinen Anhaltspunkt auf Bildung eines Triflats.
Der Versuch,Cyclobutancarboxaldehyd (29) mit Kaliumhydrid zu enolisieren [49) 5o)] und das Enolat 45 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid abzufangen,schlug ebenfalls fehl.
Bei der Umsetzung des Aldehyds mit Kaliumhydrid war keine Gasentwicklung zu beobachten,sodaß sehr wahrscheinlich das Enolat erst gar nicht gebildet wurde.



29 45

Es wurde darum die bekannte Methode,Triflate aus Trimethylsilylenolethern zu synthetisieren zur Anwendung gebracht [51) 52)].Man setzt Carbonylverbindungen (Aldehyde oder auch Ketone,z.B. 36) mit Chlortrimethylsilan (CTMS) in Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel und Triethylamin (TEA) als Base zu den entsprechenden Silylenolethern (46) um. Den Reaktionsmechanismus zeigt Schema 6.

Schema 6



46

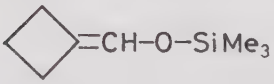
Nach dieser Methode wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Trimethylsilylenolether synthetisiert:

Cyclobutylidenmethyltrimethylsilylether (47)

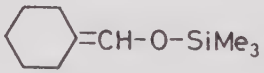
Cyclohexylidenmethyltrimethylsilylether (48)

2-Methylpropen-(1)-yltrimethylsilylether (49)

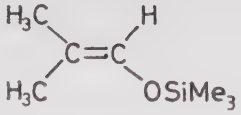
Bicyclo [3.1.o]hexen-(2)-yl-(2)-trimethylsilylether (5o)



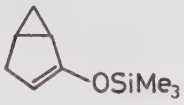
47



48



49



50

Die Ausbeuten liegen bei mindestens 5o%,vielfach jedoch darüber.Die genauen Angaben der Ausbeuten sind im experimentellen Teil enthalten.

Die Trimethylsilylenolether (46) können nun durch Reaktion mit Methyllithium unter Stickstoff-Inertgassphäre in 1,2-Dimethoxyethan (DME) als Lösungsmittel in ihre Enolate übergeführt werden.Die metallorganische Verbindung Methyllithium ist in der Lage,die Sauerstoff-Silicium-Bindung zu spalten.Die Enolate reagieren mit Trifluormethansulfon-

säureanhydrid zu den Triflaten.Nach Literaturangaben [51] wird Methyllithium in DME bei -60° C vorgelegt und dann langsam der Silylenolether zugetropft.Die Temperatur darf auf -30° C steigen,es wird wieder auf -75° C abgekühlt und das Anhydrid dazugegeben.Die exakte Obertragung dieser Bedingungen auf die Verbindungen 47 und 48 ergab jedoch kein Triflat.

Es wurde versucht,die Silylenolether direkt mit Anhydrid umzusetzen,da die Spaltung des Ethers in das Enolat vorerst nicht unbedingt als notwendig angesehen werden mußte. Nach Beendigung des Versuchs war zwar kein Silylether mehr nachzuweisen,aber es war auch kein Triflat entstanden.

Als nächstes wurde versucht,die Sauerstoff-Silicium-Bindung der Silylether mit Fluoriden zu spalten,da die Bildung einer Silicium-Fluor-Bindung mit einem großen Energiegewinn verbunden ist.

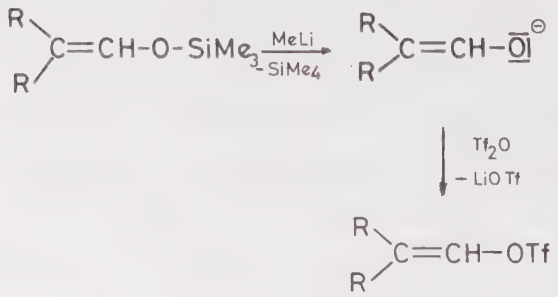
Nach positiven Erfahrungen von KUWAJIMA und NAKAMURA [53] wurde Benzyltrimethylammoniumfluorid als mögliches Reagenz zur Spaltung der Silylether eingesetzt.Das Hauptproblem war es,das stark hygroskopische Benzyltrimethylammonium-fluorid vollständig wasserfrei zu bekommen,was letztlich trotz verschiedener Versuche nicht gelang.

Die gaschromatographische Verfolgung der Reaktion zeigte, daß bei Temperaturen um -10° C der Silylether nicht mehr nachzuweisen war.Gleichzeitig entstand jedoch wieder die Ausgangscarbonylverbindung,die sich wohl durch Reaktion des Enolats mit Wasser gebildet hat.

Es wurde deshalb auf die Spaltungsmethode mit Methyllithium zurückgegriffen und die Reaktion gaschromatographisch verfolgt.Durch Vergleich mit einem inneren Standard wurde deutlich,daß bei der in der Literatur angegebenen Temperatur von -3o° C der Silylether noch vollständig vorhanden war.Bei einer Steigerung der Temperatur auf o-1o° C war der Silylether jedoch gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar.Diese Ergebnisse wurden unabhängig davon bestätigt 47) 54).

Nach Abkühlen des Enolats in 1,2-Dimethoxyethan auf -75° C, Zugabe von Anhydrid und langsamem Erwärmen über Nacht auf Raumtemperatur konnten alle gewünschten Triflate in Ausbeuten zwischen 15% und 55% der Theorie gewonnen werden. Bei der Spaltung des Silylethers 5o waren Temperaturen zwischen o und 1o° C nicht mehr ausreichend.Die gaschromatographische Analyse zeigte,daß die Spaltung von 5o erst bei Temperaturen zwischen 4o und 5o° C stattfand.
Den Reaktionsweg von Silylethern durch Spaltung mit Methyllithium in ihre Enolate und Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zu den Triflaten zeigt Schema 7.

Schema 7



V. SOLVOLYSEN

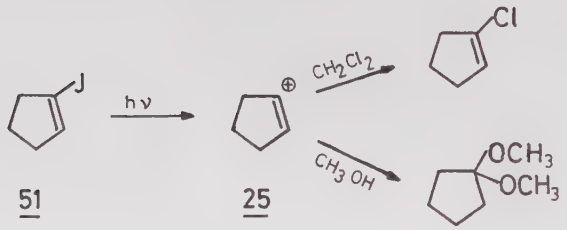
Die Triflate 6,16,2o,23,24,28 und 72 (S.58) wurden in Lösungsmittelgemischen verschiedener Ionisierungsstärke, Nucleophilie und Dielektrizitätskonstante zusammen mit 1.2 Moläquivalenten 2,6-Lutidin als Puffer und Brombenzol als innerem Standard solvolysiert.Die Analyse der Solvolyseprodukte erfolgte mittels Glaskapillargaschromatographie durch Vergleich der Retentionszeiten von authentischen Proben.Zusätzlich wurde noch mit Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GCMS) analysiert.Die quantitative Produktzusammensetzung der Solvolysen wurde durch automatische Integration der Peakflächen ermittelt.

1.Versuche zur direkten Erzeugung von Cyclopentenylkationen durch Solvolyse der Cyclopentenyltriflate 6,23 und 24

a) Cyclopenten-(1)-yltriflat (6)

Das Cyclopentenyltriflat ist in der Reihe der cyclischen Vinyltriflate die am langsamsten solvolysierende Verbindung (siehe Tabelle 2).Es wurde zunächst angenommen,daß 6 wie die anderen Cycloalkenyltriflate nach einem Vinylkationenmechanismus solvolysiert.Genauere Untersuchungen haben jedoch gezeigt [16) 21)],daß 6 nicht über ein Vinylkation sondern über O-S-Spaltung solvolysiert.

Die bisher einzige Erzeugung des Cyclopenten-(1)-yl-kations (25) gelang MC NEELY und KROPP [55], die 25 auf photochemischem Weg ausgehend von Cyclopenten-(1)-yl-jodid (51) erzeugten und mit Methylenchlorid und Methanol abfangen konnten.



51 25

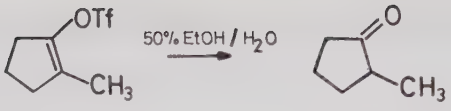
Solvolysen von 6 in absol.TFE und absol. Ethanol mit Triethylamin (TEA) als Pufferbase ergaben nicht die von einem Vinylkationenmechanismus ableitbaren Enolether. Die Solvolyse in absol. Ethanol mit Natriumcarbonat als Base lieferte neben unreagiertem Triflat als einziges Solvolyse-produkt Cyclopentanon (41), das unter den Solvolysebedingungen nur über O-S-Spaltung entstanden sein kann. Natrium-carbonat ist viel eher als TEA in der Lage, mit Ethanol das vergleichsweise stark nucleophile Ethanolat zu bilden, das am Schwefelatom der Triflatgruppe angreifen und somit die Sauerstoff-Schwefel-Bindung spalten kann.

Obwohl keinerlei Zweifel über den Solvolysemechanismus des Cyclopentenyltriflats (6) mehr bestehen,wurde im Rahmen dieser Arbeit vollständigkeitshalber eine Solvolyse in 5o% TFE/Wasser bei 16o° C 7 Tage lang vorgenommen. Mit einem 1o-molaren Zusatz von Tetraethylammoniumbromid (bezogen auf Triflat) sollten intermediär entstehende Kationen als deren Bromide abgefangen werden.
Wie nicht anders zu erwarten war,konnte kein Cyclopenten-(1)-ylbromid (52) [56],das bei Reaktion über ein Vinylkation entstehen müßte,erhalten werden.

6 25 52

b) 2-Methylcyclopenten-(1)-yltriflat (23)

Eine Solvolyse von 2-Methylcyclopenten-(1)-yltriflat (23) wurde von MARTINEZ [26] bereits durchgeführt.23 wurde bei 14o° C 5 Tage lang in 5o% Ethanol/Wasser solvolysiert. Neben unreagiertem Ausgangstriflat wurde als einziges Solvolyseprodukt 2-Methylcyclopentanon (21) gewonnen.



23 21

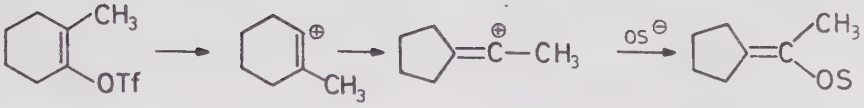
2-Methylcyclopenten-(1)-yltriflat (23) reagiert etwa 13 mal schneller als Cyclopenten-(1)-yltriflat (6) [57]. Eine ausführlichere Solvolysestudie sollte deshalb zeigen, ob 23 infolge eventueller Stabilisierung durch die zusätzliche Methylgruppe nach einem Vinylkationenmechanismus, oder wie 6 über O-S-Spaltung reagiert.
Triflat 23 wurde bei 16o° C 17 Tage lang in verschiedenen Lösungsmitteln solvolysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Solvolyse von 23, Dauer 17 Tage, Temperatur 16o° C

Lösungsmittel	Produkte	23	21
8o% TFE		9o	1o
8o% EtOH		9o	1o
TFE		1oo	

Die Ergebnisse sind mit denen von MARTINEZ identisch. In 5o% Ethanol entstand neben unumgesetzten Triflat ebenfalls nur 2-Methylcyclopentanon (21).

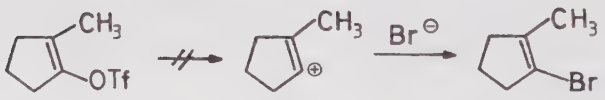
Ringverengung,wie sie z.B. beim homologen 2-Methylcyclohexen-(1)-yltriflat (53) [23] beobachtet wurde,konnte bei der Solvolyse von 23 nicht festgestellt werden.53 reagiert über das Vinylkation 54,durch Ringverengung und Reaktion mit einem Nucleophil (OS^-) entsteht die Cyclopentylidenethylverbindung 55.



53 54 55

Ringverengte Produkte waren bei der Solvolyse von 23 nie zu beobachten,ein kationischer Mechanismus ist aus diesem Grund wenig wahrscheinlich.Die Solvolyseergebnisse von 23 sind denen von 6 völlig analog.In trockenen Lösungsmitteln erfolgt keine Reaktion,in wässrigen Lösungsmittelgemischen bildet sich wenig 2-Methylcyclopentanon (21).
Damit wird klar,daß 23 genau wie 6 nicht nach einem Vinylkationenmechanismus,sondern über O-S-Spaltung der Triflatgruppe solvolysiert.

Die Solvolyseergebnisse mit Zusatz von 1o Mol Tetraethylammoniumbromid sind deshalb reine Formsache.In allen verwendeten Lösungsmitteln konnte bei Salzzusatz kein 1-Brom-2-methylcyclopenten-(1) (56) gefunden werden.1-Brom-2-methylcyclopenten-(1) (56) wurde als Vergleichssubstanz synthetisiert und in den Solvolysen von 23 in absol.TFE und 5o% Ethanol/Wasser gezielt danach gesucht.Das Ausbleiben einer Bildung von 56 zeigt nochmals,daß keine ionische Zwischenstufe durchlaufen wird.



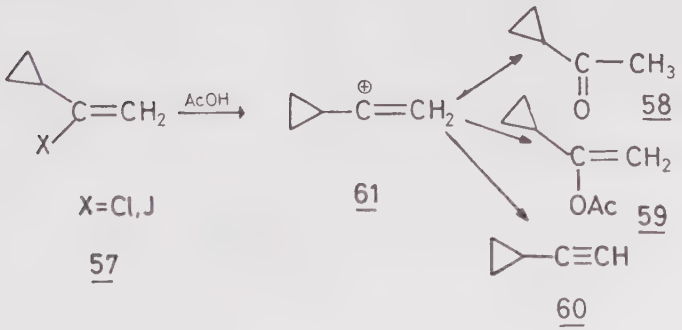
23 26 56

c) Bicyclo [3.1.o]hexen-(2)-yl-(2)-triflat (24)

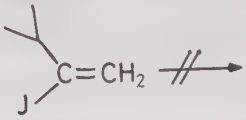
Wie schon in der Einleitung angedeutet,können Vinylkationen durch Gruppen mit Elektronendonoreigenschaften analog der in der Carbeniumionenchemie schon lange bekannten Art und Weise stabilisiert werden.Die klassische Stabilisierung erfolgt durch Oberlappung der besetzten p-Orbitale des Substituenten mit dem vakanten p-Orbital des Vinylkations.

Bei der nichtklassischen Stabilisierung erfolgt die Ladungsdelokalisierung mit Elektronenpaaren von weitgehendem σ-Charakter oder von weiter entfernten und daher nicht mesomeriefähigen Mehrfachbindungen.In der Chemie der gesättigten Carbeniumionen war der stabilisierende Effekt eines Cyclopropanrings bekannt.Die σ-Bindungen des Cyclopropanrings überlappen direkt mit dem vakanten p-Orbital des Carbeniumions.

1969 wurden erstmals Vinylkationen durch einen Cyclopropanring stabilisiert [58) 59)].Die Cyclopropylvinylhalogenide 57 reagierten bei Zimmertemperatur in Essigsäure mit Silbersalzzusatz in wenigen Minuten.Als Produkte erhielt man Cyclopropylmethylketon (58) ,Cyclopropylvinylacetat (59) und Cyclopropylacetylen (60).

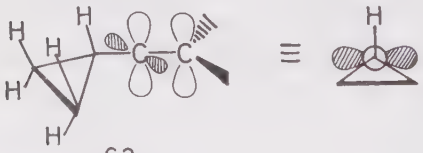


Das analoge Jodid 62,bei dem die Cyclopropylgruppe durch einen Isopropylsubstituenten ersetzt ist,reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht.



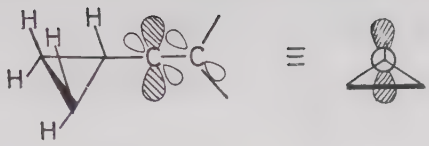
62

Der stabilisierende Effekt eines Cyclopropanrings wird hierdurch eindrucksvoll demonstriert.
Das Cyclopropylvinylkation (61) kann in zwei möglichen Konformationen vorliegen.MO-Rechnungen haben gezeigt,daß die bisected-Konformation 63 energetisch günstiger ist als die perpendicular-Konformation 64 [14].In der bisected-Konformation 63 ist eine maximale Überlappung des vakanten p-Orbitals des Vinylkations mit den Orbitalen des Cyclopropanrings gegeben.



63

bisected



64

perpendicular

EYMANN UND HANACK [60] stellten fest,daß die Solvolyse von Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-yl-(3)-triflat (65)nicht nach einem Vinylkationenmechanismus abläuft,obwohl das vakante p-Orbital des Vinylkations in Form des von WINSTEIN [61] untersuchten Trishomocyclopropenylkations in Wechselwirkung treten könnte.Die Solvolyse von 65 verläuft vielmehr über O-S-Spaltung.

65

Bei der Solvolyse von Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-yl-(2)-triflat (24) nach einem Vinylkationenmechanismus,entsteht das Vinylkation 27,das einerseits ein Derivat des Cyclopentenylkations ist,andererseits aber vom Cyclopropylvinylkation (61) abgeleitet werden kann.

Die Solvolyse muß nun zeigen,ob 24 wie 6 und 23 über O-S-Spaltung reagiert,oder ob der Cyclopropanring hier in der Lage ist,eine Stabilisierung des entstehenden Vinylkations 27 zu bewirken.

Die Solvolyse von Bicyclo[3.1.o]hexen-(2)-yl-(2)-triflat (24) wurde in absol.TFE und absol. Ethanol sowie in 5o% TFE/Wasser und 5o% Ethanol/Wasser vorgenommen.In trockenen Lösungsmitteln setzte keine Solvolyse ein,24 wurde unumgesetzt zurückgewonnen.Die Solvolyse in den wässrigen Lösungsmittelgemischen liefert Bicyclo[3.1.o]hexanon-(2) (36).Die Solvolyseergebnisse sind in Tabelle 5 zusammen gefaßt.

Tabelle 5:Solvolyse von 24,Dauer 7 Tage,Temperatur 16o° C

Lösungsmittel	Produkte	24	36
EtOH		1oo	
TFE		1oo	
5o% EtOH		7o	3o
5o% TFE		67	33

Um intermediär auftretende Kationen als Bromide abzufangen, wurden einige Solvolysen unter Zusatz der 1o molaren Menge Tetraethylammoniumbromid wiederholt.Die Ergebnisse zeigt Tabelle 6.

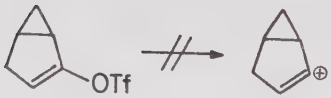
Tabelle 6:Solvolyse von 24,1o molarer Zusatz von NR_4Br, Dauer 7 Tage,Temperatur 16o° C

Lösungsmittel	Produkte	24	36
TFE		71	29
5o% TFE		57	43

Bemerkenswertestes Ergebnis der Solvolysen mit Salzzusatz ist die Tatsache,daß kein vom Ausgangstriflat ableitbares Bromid gebildet wurde.Es wird neben 24 nur Bicyclo[3.1.o] hexanon-(2) (36) gefunden.

Durch Salzzusatz wird die Nucleophilie des Lösungsmittelgemisches erhöht,der Reaktionsumsatz steigt etwas an. Die Solvolyse von Bicyclo[3.1.o]hexen-(2)-yl-(2)-triflat (24) verläuft damit analog der des Cyclopenten-(1)-yltriflats (6) und 2-Methylcyclopenten-(1)-yltriflats (23). Auch 24 reagiert unter solvolytischen Bedingungen nicht nach einem Vinylkationenmechanismus,sondern über O-S-Spaltung.

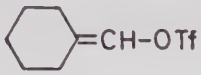
Das Ausbleiben einer Vinylkationenreaktion kann am Modell gut erklärt werden.Zum einen ist deutlich sichtbar,daß der Cyclopropanring nicht die stabilisierende bisected Konformation einnehmen kann.Zum andèren würde durch die Linearisierung bei einer Vinylkationenbildung der Winkel des Cyclopropanrings zusätzlich zusammen gedrückt.



24 27

2.Versuche zur Erzeugung von Cyclopentenylkationen durch Umlagerung bei der Solvolyse der Triflate 2o und 28

a) Cyclohexylidenmethyltriflat (16)

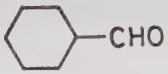


16

Wie in der Einleitung schon angedeutet,fanden STANG und DUEBER [24] bei der Solvolyse von 16 Cycloheptanon (17), das durch Umlagerung entstanden ist,als Hauptprodukt. 16 wurde dabei in 5o% TFE/Wasser bei 13o° C solvolysiert. Eine detaillierte Studie des Solvolyseverhaltens von 16 war ein Ziel dieser Arbeit.Es sollten dabei Erkenntnisse über den Umlagerungsmechanismus gewonnen und mit dem Solvolyseverhalten von Cyclobutylidenmethyltriflat (28) verglichen werden.

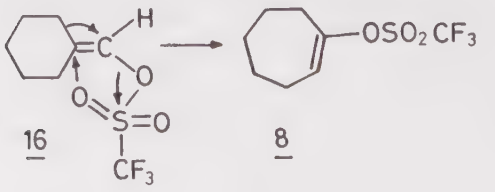
Cyclohexylidenmethyltriflat (16) wurde 14 Tage lang bei 14o° C in absol. Methanol,Ethanol,Trifluorethanol sowie in den entsprechenden 5o% igen Wassergemischen solvolysiert.Die dabei erhaltenen Reaktionsprodukte zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7:Solvolyse von 16,Dauer 14 Tage,Temperatur 14o° C

Lösungsmittel	Produkte		
			
	16	17	66
MeOH	1oo		
5o% MeOH	3	86	11
EtOH	1oo		
5o% EtOH	7	8o	13
TFE	93		7
5o% TFE	11	79	1o

Analog den Ergebnissen von STANG [24] entsteht in den wässrigen Lösungsmittelgemischen zu einem großen Anteil Cycloheptanon (17).Prinzipiell kann die Entstehung des Cycloheptanons (17) auf drei verschiedenen Wegen erklärt werden:

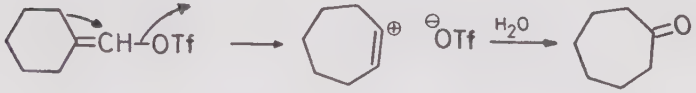
1) eine synchrone Umlagerung des Cyclohexylidenmethyltriflats (16) in das isomere Cycloheptenyltriflat (8)



16 8

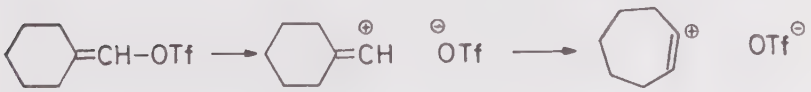
Cycloheptenyltriflat (8) solvolysiert unter den Reaktionsbedingungen nach einem Vinylkationenmechanismus [18]. Zur Kontrolle wurde Cycloheptenyltriflat unter den Solvolysebedingungen von 16 in wässrigen Lösungsmittelgemischen solvolysiert. Einziges Produkt war jeweils Cycloheptanon (17).

2) eine synchrone Abspaltung der Triflatgruppe aus 16 unter gleichzeitiger Umlagerung zum ringerweiterten Cycloheptenylkation (18), das mit dem Lösungsmittel zu 17 abreagiert. Dieser Mechanismus wird von STANG UND DUEBER vorgeschlagen.



16 18 17

3) Bei der Solvolyse entsteht ein primäres Vinylkation 67 in Form eines Ionenpaars, woraus unter Ringerweiterung zum stabileren Cycloheptenylkation (18) Cycloheptanon (17) erhalten wird.



16 67 18

Bei der Umlagerung nach Mechanismus 1) und 2) wird das Vinylkation 18,bei 3) aber die Vinylkationen 67 und 18 durchlaufen.

In absol.Methanol und Ethanol erfolgt unter den angegebenen Solvolysebedingungen keine Reaktion.Beide Lösungsmittel zeichnen sich durch eine hohe Nucleophilie aber nur geringe Ionisierungsstärke aus (siehe Tabelle 2).In 5o% Methanol/ Wasser und 5o% Ethanol/Wasser tritt eine Solvolysereaktion ein,beide Lösungsmittelgemische besitzen eine hohe Ionisierungsstärke.Es werden nur noch 3 bzw 7% Ausgangstriflat 16 gefunden,daneben entsteht umgelagertes Cycloheptanon (17) zu 86 bzw 8o% sowie Cyclohexancarboxaldehyd (66) zu 11 bzw 13%.Bei der Solvolyse in absol. TFE und in 5o% TFE/Wasser,beides Lösungsmittelsysteme mit hoher Ionisierungsstärke,sollte ebenfalls Solvolysereaktion eintreten.Solvolyse mit Umlagerung wird allerdings nur in 5o% TFE/Wasser beobachtet,neben unumgesetzten Triflat 16 zu 11% werden Cycloheptanon und Cyclohexancarboxaldehyd gefunden.In absol.TFE entsteht kein Cycloheptanon,neben einer geringen Menge Aldehyd 66 zu 7% wird auch nach 14 tägiger Reaktionszeit hauptsächlich nicht umgesetztes Triflat 16 zurückgewonnen.

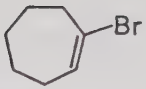
Die in Tabelle 7 mitgeteilten Ergebnisse der Produktanalysen weisen bereits auf einen Ionenpaarmechanismus hin. Die Umlagerung läuft über ein äußeres Ionenpaar ab.Dies wird bei der Solvolyse in absol. TFE deutlich.Obwohl TFE

eine hohe Ionisierungsstärke besitzt,findet keine Umlagerung statt.

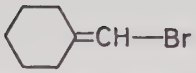
Umlagerung wird erst beobachtet,wenn wässrige Lösungsmittelgemische eingesetzt werden.Die Alkohole (EtOH und TFE 25 und MeOH 32) haben eine im Vergleich zu Wasser (78) geringe Dielektrizitätskonstante (DK).Beim Obergang von absol. Lösungsmitteln zu wässrigen Gemischen steigt die DK stark an.Nach dem im Kapitel III dieser Arbeit Gesagtem, wird für die Ausbildung eines äußeren Ionenpaars eine hohe DK benötigt,um die Anziehungskraft zwischen den beiden entgegengesetzt geladenen Ionen nach dem Coulomb'schen Gesetz herabzusetzen.

Für einen Ionenpaarmechanismus spricht ebenfalls die Bildung des Cyclohexancarboxaldehyds (66).Dieser kann nicht durch O-S-Spaltung aus 16 entstanden sein,da in absol. Methanol und Ethanol 66 trotz der hohen Nucleophilie dieser Lösungsmittel nicht erhalten wird.

Zur Unterscheidung,ob die Umlagerung nach Mechanismus 2) oder 3) vonstattengeht,wurden die Solvolysen unter Zusatz der 1o molaren Menge (bezogen auf Triflat) von Tetraethylammoniumbromid wiederholt.Die bei einem Ionenpaarmechanismus intermediär entstehenden Vinylkationen sollten so als Bromide abgefangen werden.Verläuft die Umlagerung nach Mechanismus 2) sollte Cycloheptenylbromid (68) gefunden werden.Läuft die Umlagerung nach Mechanismus 3),sollte hauptsächlich Cyclohexylidenmethylbromid (69) gefunden werden.



68



69

Die Ergebnisse der Solvolyse von 16 unter Zusatz von Tetraethylammoniumbromid zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8: Solvolyse von 16, 1o molarer Zusatz von NR_4Br, Dauer 14 Tage, Temperatur 14o° C

Lösungsmittel	Produkte	16	17	66	69
5o% MeOH		5	58	7	3o
5o% EtOH		3	65	6	26
TFE		29	4	1	66
5o% TFE		1o	4o	11	39

Gegenüber den Solvolyseergebnissen ohne Zusatz von Tetraethylammoniumbromid war unter Salzzusatz eine zusätzliche Verbindung entstanden. Die GCMS-Untersuchung dieser Verbindung deutete stark auf Cyclohexylidenmethylbromid (69) hin.

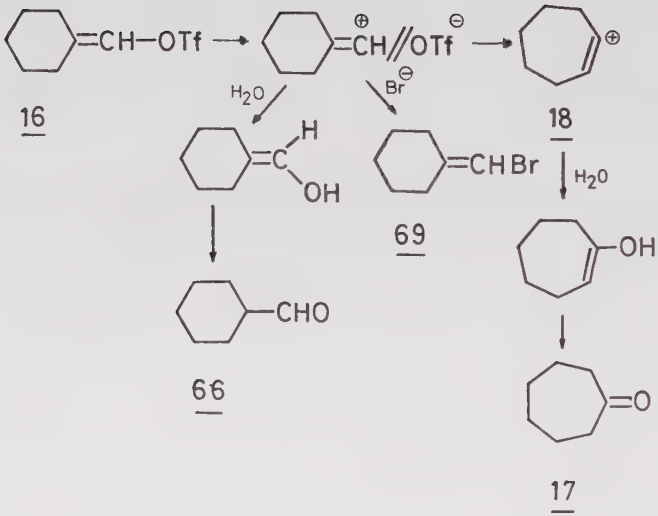
Zur sicheren Klärung wurden die beiden möglichen Bromide 68 [62] und 69 [63] synthetisiert und die Retentionszeiten sowie die Massenspektren mit dem in der Solvolyse entstandenen Bromid verglichen.

Es konnte eindeutig gezeigt werden,daß es sich bei dem Solvolyseprodukt nicht um 68 sondern um Cyclohexylidenmethylbromid (69) handelt.Von den verwendeten wässrigen drei Lösungsmitteln ist die Ionisierungsstärke von 5o% TFE/Wasser am größten,der Anteil an Bromid 69 ist mit 39% auch am höchsten.In absol. TFE steigt der Anteil an Bromid 69 auf 66% an,Cycloheptanon (17) wird nur zu 4% gefunden. Dies ist in Übereinstimmung mit der höheren Nucleophilie des Bromidanions im Vergleich zu TFE,sodaß keine Trifluorethylvinylether gebildet werden.Die Tatsache,daß im Gegensatz zur Solvolyse ohne Salzzusatz überhaupt eine Reaktion eintritt,beruht darauf,daß durch Salzzusatz die Ionisierungsstärke und die DK des Lösungsmittels heraufgesetzt wird.

Die Bildung von Cyclohexylidenmethylbromid (69) bei allen Solvolysen unter Zusatz von Tetraethylammoniumbromid zeigt,daß die Solvolysereaktion über ein primäres Vinylkation eingeleitet wird,das als äußeres Ionenpaar vorliegt. Das Ionenpaar reagiert im Fall der wässrigen Lösungsmittelgemische mit dem Lösungsmittel entsprechend einem k_s-Prozeß zu den Endprodukten 17 und 66 oder mit dem nucleophilen Bromidanion zu 69.

An Hand dieser Ergebnisse kann eindeutig gezeigt werden, daß die Solvolyse von 16 entsprechend dem vorgeschlagenen Mechanismus 3) abläuft (Schema 8).

Schema 8



b) Cyclobutylidenmethyltriflat (28)

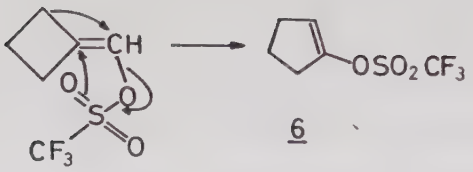
Cyclobutylidenmethyltriflat (28) wurde in absol. Ethanol und Trifluorethanol sowie in 5o% Ethanol/Wasser und 5o% Trifluorethanol/Wasser solvolysiert.Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte zeigt Tabelle 9.

Tabelle 9:Solvolyse von 28,Dauer 7 Tage,Temperatur 12o° C

Lösungsmittel	Produkte	28	6	29
EtOH		47	2	51
5o% EtOH			16	84
TFE		98	2	
5o% TFE		41	32	27

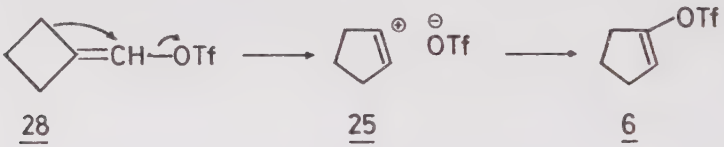
Auch bei der Solvolyse von 28 erhält man ein ringerweitertes Produkt.Allerdings bildet sich nicht analog der Solvolyse von 16 das umgelagerte Cyclopentanon (41), sondern das ringerweiterte Cyclopenten-(1)-yltriflat (6). Die Bildung von 6 kann mit den drei bei der Solvolyse von 16 diskutierten Mechanismen erklärt werden.

Nach Mechanismus 1) lagert Cyclobutylidenmethyltriflat (28) synchron in 6 um.



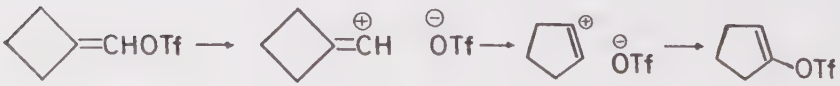
28 6

Mechanismus 2) liefert durch synchrone Abspaltung der Triflatgruppe und Umlagerung zum Cyclopentenylkation (25) durch innere Rückkehr ebenfalls Triflat (6).



28 25 6

Die Bildung eines primären Ionenpaars (70) nach Mechanismus 3),Umlagerung zum Ionenpaar bestehend aus 25 sowie innere Rückkehr ergibt ebenfalls wieder 6.



28 70 25 6

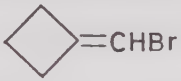
Im Gegensatz zu Cycloheptenyltriflat (8),das unter den Solvolysebedingungen über ein Vinylkation relativ schnell weiter reagiert und nicht gefaßt werden kann (Kontrollversuch),solvolysiert Cyclopentenyltriflat über O-S-Spaltung sehr langsam.Frühere Untersuchungen [16] sowie Solvolysen von 6 in 5o% TFE und 5o% Ethanol/Wasser zeigen, daß unter Solvolysebedingungen aus 28 (12o° C,7 Tage) nur 1-2% Cyclopentanon (41) gebildet werden und der Rest des Triflats (6) wieder zurückgewonnen wird.
Dies erklärt die Tatsache,daß bei der Solvolyse von 28 nur umgelagertes Triflat aber praktisch kein Keton entsteht.
Aus der Bildung des umgelagerten Triflats 6 allein,kann noch kein Rückschluß auf den Umlagerungsmechanismus abgeleitet werden.
Bei der Solvolyse in absol. Ethanol werden unter den angegebenen Reaktionsbedingungen 51% Cyclobutancarboxaldehyd (29),2% umgelagertes Cyclopenten-(1)-yltriflat (6) sowie 47% Ausgangstriflat gefunden.Die DK von absol. Ethanol ist zu klein,um einen größeren Anteil an umgelagertem Produkt 6 zu erhalten.Wie bei der Solvolyse von Cyclohexylidenmethyltriflat reagiert auch das Cyclobutylidenmethyltriflat (28) in absol. TFE nur sehr langsam,nach sieben Tagen Reaktionsdauer werden lediglich 2% Cyclopentenyltriflat erhalten.

In den wässrigen Lösungsmitteln steigt der Reaktionsumsatz stark an,in 5o% Ethanol/Wasser erhält man 84% Cyclobutancarboxaldehyd (29) und 16% des umgelagerten Triflats 6.In 5o% TFE/Wasser steigt der Anteil an umgelagertem Cyclopenten-(1)-yltriflat sogar auf 32% an neben 27% Cyclobutancarboxaldehyd.

Wie bei der Solvolyse des Cyclohexylidenmethyltriflats (16) ist deutlich sichtbar,daß mit zunehmender DK und Ionisierungsstärke,also in wässrigen Lösungsmittelgemischen, die Umlagerungsrate stark ansteigt,wodurch auch bei 28 ein kationischer Mechanismus nahe gelegt wird.Man kann vermuten,daß die Umlagerungsreaktion bei der Solvolyse von 28,wie schon vorher bei 16 nachgewiesen,über das primäre Ionenpaar 7o abläuft.Durch Umlagerung und innere Rückkehr sollte dann 6 gebildet werden.

Offensichtlich besteht jedoch bei der Solvolyse von Cyclobutylidenmethyltriflat (28) gegenüber Cyclohexylidenmethyltriflat (16) ein Unterschied.16 reagiert in absol. Ethanol nicht,während 28 51% Cyclobutancarboxaldehyd (29) bildet. Der relativ hohe Anteil an Aldehyd 29 ist nur durch O-S-Spaltung zu erklären.Auch bei der Solvolyse von 28 in den wässrigen Lösungsmittelgemischen entsteht wesentlich mehr Aldehyd 29,als in den vergleichbaren Solvolysen von 16. Bei den Solvolysen von 28 in 5o% Ethanol/Wasser und 5o% TFE/Wasser kann man darum davon ausgehen,daß der Aldehyd 29 einerseits durch Reaktion des Vinylkations 7o mit Wasser,andererseits aber auch durch O-S-Spaltung entsteht.

Dies steht in Einklang mit dem Ausbleiben der Aldehydbildung in absol. TFE,das eine geringe nucleophile Aktivität besitzt.
Die Solvolysen von 28 wurden unter Zusatz der 1o molaren Menge Tetraethylammoniumbromid wiederholt.Als Solvolyseprodukt sollte Cyclobutylidenmethylbromid (71) [64] entstehen.



71

Durch wässrige Aufarbeitung der Solvolysen konnte 71 ziemlich sauber isoliert und mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.Die gaschromatographische Untersuchung und GCMS-Analyse zeigte ebenfalls,daß 71 tatsächlich bei allen Solvolysen entsteht,und zwar als einziges Produkt. Cyclopenten-(1)-ylbromid (52) war nicht nachzuweisen.

Die Solvolyseergebnisse unter 1o molarem Salzzusatz zeigt Tabelle 1o.

Tabelle 1o:Solvolyse von 28,1o molarer Zusatz von NR_4Br, Dauer 7 Tage,Temperatur 12o^o C

Lösungsmittel	Produkt 71
EtOH	1oo
5o% EtOH	1oo
TFE	1oo
5o% TFE	1oo

Die Bildung des Cyclobutylidenmethylbromids (71) als einzigem Reaktionsprodukt zeigt unmittelbar,daß die Solvolyse von 28 über einen Ionenpaarmechanismus entsprechend Vorschlag 3) ablaufen muß.Das Triflatanion im Ionenpaar 7o wird durch das nucleophilere Bromidion verdrängt.Das entstehende Bromid 71 ist unter den Reaktionsbedingungen stabil,da das Bromidanion eine zu schlechte Abgangsgruppe ist [65].

Wie aus den angegebenen Reaktionsbedingungen zu ersehen ist,reagiert das Cyclobutylidenmethyltriflat (28) gegenüber dem Cyclohexylidenmethyltriflat (16) schneller.Dies deutet auf einen gewissen Stabilisierungseffekt des zum Vinylkation nachbarständigen Cyclobutanrings hin,ein Effekt, der an Cyclopropylidenmethylverbindungen in verstärktem Maße beobachtet worden war.

Solvolysen von 28 in absol. TFE und 5o% TFE/Wasser unter Zusatz von o,1 Moläquivalenten Tetraethylammoniumbromid wurden durchgeführt,um den Effekt des Salzzusatzes zu erforschen.Die Ergebnisse zeigt Tabelle 11.

Tabelle 11:Solvolyse von 28,Zusatz von o,1 Mol NR_4Br, Dauer 7 Tage,Temperatur 12o° C

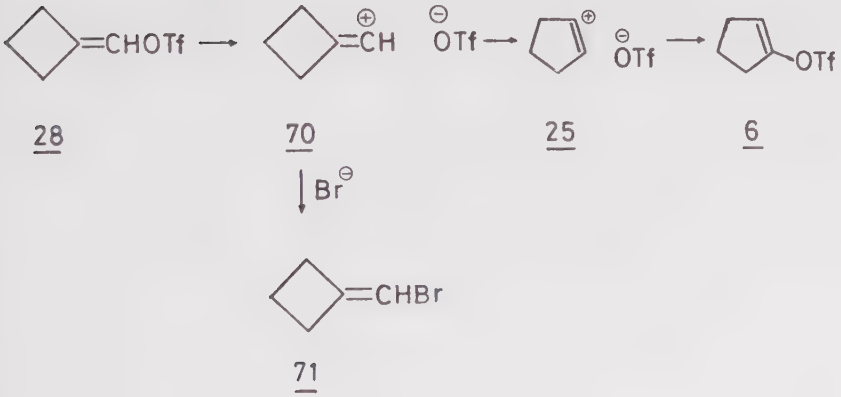
Lösungsmittel	Produkte	28	6	29	71
TFE		3	88	1	8
5o% TFE		3	75	16	6

Bereits bei Zusatz der o,1 molaren Menge Salz wird die DK und damit der Reaktionsumsatz stark erhöht.Es werden jeweils nur noch sehr wenig Ausgangstriflat gefunden. Ohne Zusatz von Tetraethylammoniumbromid waren bei der Solvolyse in absol. TFE noch 98% und in 5o% TFE noch 41% Ausgangstriflat vorhanden.Wird die Solvolyse in einem großen Überschuß von Tetraethylammoniumbromid durchgeführt, entsteht Cyclobutylidenmethylbromid (71) als einziges Produkt,werden jedoch nur 1o% Bromid zugegeben,entstehen 8 bzw 6% 71.

Der überwiegende Teil von 28 lagert sich in das isomere Cyclopenten-(1)-yltriflat (6) um.

Der Verlauf der Solvolyse von Cyclobutylidenmethyltriflat (28) kann in Schema 9 zusammengefaßt werden.

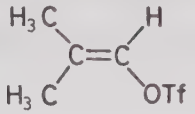
Schema 9



28 70 25 6

71

c) 2-Methylpropen-(1)-yltriflat (72)



72

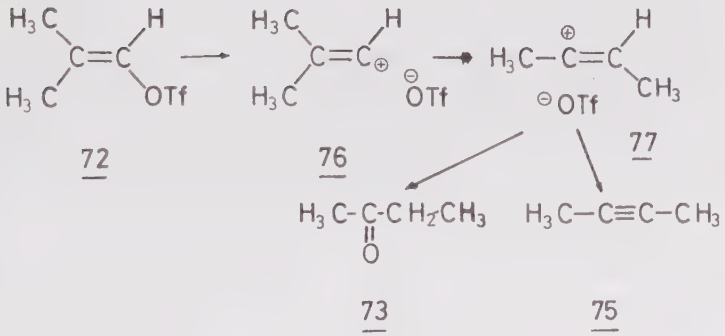
Die Solvolyse von 2-Methylpropen-(1)-yltriflat (72) sollte zeigen,ob es möglich ist,auch aus acyclischen Vinyltriflaten primäre Vinylkationenpaare analog 67 und 7o zu erzeugen.Beim Übergang von 16 und 28 zu 2-Methylpropen-(1)-yltriflat (72) sind der Sechs-bzw Vierring durch zwei Methylgruppen ersetzt.Die Solvolyseergebnisse zeigt Tabelle 12.

Tabelle 12:Solvolyse von 72,Dauer 1o Tage,Temperatur 15o° C

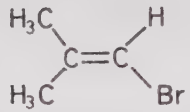
Lösungsmittel	Produkte	72	$H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3$ 73	$H_3C(H_3C)CH-CHO$ 74	$H_3C-C\equiv C-CH$ 75
5o% TFE		91	3	1	5
TFE		87	3	5	5
5o% EtOH		9o	3	2	5

Die Solvolyse von 72 verläuft sehr langsam.Auch in wässrigen Lösungsmittelgemischen ist der Stoffumsatz sehr gering.Ein erster Anhaltspunkt,daß die Solvolyse ionisch verläuft,ist das Auftreten von Isobutyraldehyd (74). Würde 74 durch O-S-Spaltung entstehen,müßte der Prozentsatz in den wässrigen Lösungsmitteln (höhere Nucleophilie) wesentlich größer sein als in absol. TFE.Dies ist aber nicht der Fall.Die Bildung von Butanon-(2) (73) und Butin-(2) (75) kann durch Bildung eines primären Ionenpaars aus 72 und anschließender Umlagerung zum sekundären Vinylkation 77 erklärt werden.Durch Reaktion mit Wasser bzw Eliminierung eines Protons entstehen 73 und 75 (Schema 1o).

Schema 1o



Die Solvolyse von 72 mit Zusatz von Tetraethylammoniumbromid beweist den angenommenen Mechanismus über ein primäres Vinylkationenpaar.Es wird 2-Methylpropen-(1)-ylbromid (78) bei allen Solvolysen erhalten (Tabelle 13).



78

Tabelle 13:Solvolyse von 72,Zusatz von 1o Mol NR_4Br, Dauer 1o Tage,Temperatur 15o° C

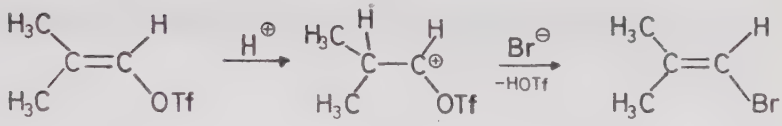
Lösungsmittel	Produkte	72	78	73	74	75
5o% TFE		65	18	8	4	5
TFE		69	14	8	4	5
5o% EtOH		54	2o	7	14	5

2-Methylpropen-(1)-yltriflat (72) reagiert demnach solvolytisch genau wie Cyclobutylidenmethyltriflat (28) und Cyclohexylidenmethyltriflat (16) über ein primäres Vinylkationenpaar.

Eine eventuelle Entstehung des 2-Methylpropen-(1)-ylbromids (78) nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus konnte durch Wiederholen der Solvolyse in TFE-OD ausgeschlossen werden (Schema 11).Bei einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus sollte die Protonierung in TFE-OH drei bis fünf mal schneller erfolgen als die Anlagerung eines Deuteriums

in TFE-OD.Es konnte jedoch durch Vergleich des Stoffumsatzes gezeigt werden,daß die Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Fällen ungefähr gleich groß ist.

Schema 11

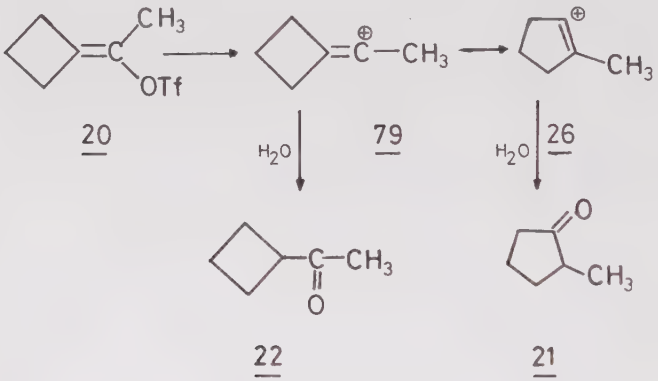


72 78

Ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus kann von der Acidität der Lösungsmittel her bei der Solvolyse von 72 wie auch bei der Solvolyse von 16 und 28 ausgeschlossen werden. Trifluorethanol ist wesentlich acider als Ethanol,beim Übergang von Ethanol als Lösungsmittel zu TFE müßte bei einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus der Stoffumsatz drastisch ansteigen,was jedoch nie der Fall war.Die Triflate 16,28 und 72 solvolysieren demnach in der gleichen Art und Weise über ein primäres Vinylkationenpaar.

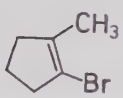
d) Cyclobutylidenethyltriflat (2o)

2o wurde von HANACK,V.SCHLEYER und MARTINEZ [26] in 4o% Ethanol/Wasser bei 8o° C in Gegenwart von Pyridin als Pufferbase solvolysiert.Dabei entstanden zu je 5o% Cyclobutylketon (22) und 2-Methylcyclopentanon (21).Die Ringerweiterung wurde über die kationischen Stufen 79 und 26 formuliert.

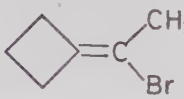


Zum Beweis,daß die Umlagerung tatsächlich über das 2-Methylcyclopenten-(1)-ylkation (26) abläuft,wurden die Solvolysen unter Zusatz von Tetraethylammoniumbromid im Rahmen dieser Arbeit wiederholt.Es wurde in TFE und 5o% Ethanol/Wasser bei 8o° C 5 Tage lang solvolysiert.Die Ergebnisse zeigt Tabelle 14.

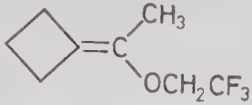
Tabelle 14: Solvolyse von 2o, Zusatz von 1o Mol NR_4Br, Dauer 5 Tage, Temperatur 8o° C



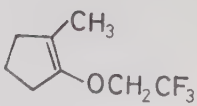
56



8o



81



82

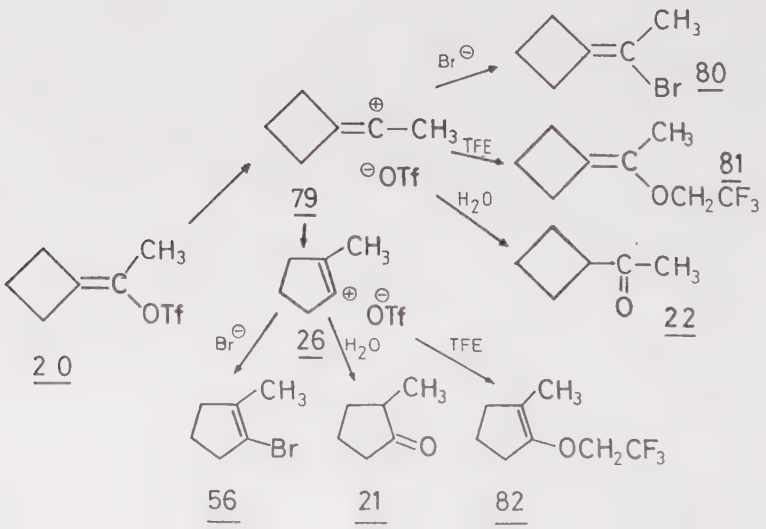
Lösungsmittel	Produkte	22	21	56	8o	81	82
TFE		22	19	5	41	1o	3
5o% EtOH		53	14		33		

Die Solvolyseergebnisse von 2o widersprechen dem von MARTINEZ vorgeschlagenem Solvolysemechanismus offensichtlich nicht. Die beiden postulierten Vinylkationen 79 und 26 konnten als Bromide 8o und 56 abgefangen werden. Unterschiede bestehen jedoch zur Solvolyse von Cyclobutylidenmethyltriflat (28), bei der mit Salzzusatz Cyclobutylidenmethylbromid (71) als einziges Produkt entsteht.
Das Cyclobutylidenethylkation (79) ist als sekundäres Kation sicher stabiler als das primäre Cyclobutylidenmethylkation (7o). Das Ionenpaar bestehend aus 79 ist deshalb etwas lockerer als 7o, dementsprechend nicht so eng, sodaß auch das Lösungsmittel zu einem kleinen Teil an dem positiven Zentrum angreifen kann und somit bei der Solvolyse in absol. TFE die Enolether 81 und 82 sowie in 5o% Ethanol die Ketone 21 und 22 erhalten werden.

Das Ionenpaar 79 kann,weil es gegenüber 7o lockerer ist, vermehrt umlagern.Auch das umgelagerte Ionenpaar 26 ist vorerst etwas lockerer als 25.Beim Fünfringsystem kann der Angriff eines Nucleophils aus sterischen Gründen nicht von hinten,sondern nur von vorne erfolgen.Bei der Solvolyse von 28 erfolgt nach der Umlagerung sofort innere Rückkehr,es wird nur das umgelagerte Triflat 6 aber kein Enolether oder Keton erhalten.Bei den Solvolysen von 2o bekommt man dagegen auch umgelagerten Enolether 82 und umgelagertes Keton 21,sowie bei Salzzusatz umgelagertes Bromid 56.

Die Zwischenstufen,die bei der Solvolyse von 1-Cyclobutylidenethyltriflat (2o) durchlaufen werden,sowie die Produkte sind in Schema 12 zusammengefaßt.

Schema 12



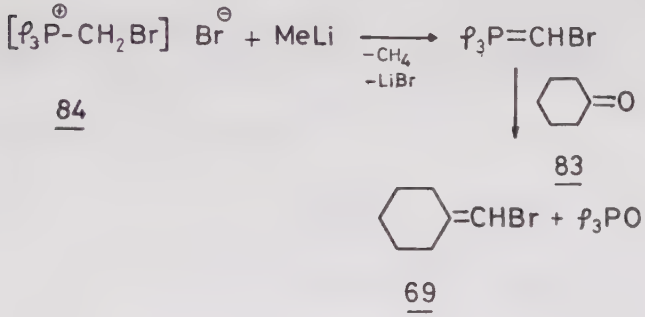
Der Vergleich des Solvolyseverhaltens der Cyclopentenyltriflate 6,23 und 24 und Cyclobutylidenalkyltriflate 2o und 28 zeigt deutlich,daß 2o und 28 eine höhere Grundzustandsenergie als 6,23 und 24 besitzen.
Wie in Kapitel V.1 gezeigt werden konnte,ist eine solvolytische Erzeugung von Cyclopenten-(1)-ylkationen ausgehend von den Cyclopentenyltriflaten 6,23 und 24 nicht möglich. Die Energiedifferenz zwischen den Triflaten und ihren entsprechenden Kationen ist zu groß,alsdaß sie in einer Solvolysereaktion überwunden werden könnte.
Bei der Solvolyse der Cycloalkylidenalkyltriflate 2o und 28 werden dahingegen Produkte gefunden,die von Cyclopentenylkationen direkt und indirekt ableitbar sind.Die Energiedifferenz zwischen Cyclobutylidenmethyltriflat (28) und Cyclobutylidenethyltriflat (2o) und den resultierenden Kationen 25 und 26 ist bei einer Solvolysereaktion aufzubringen.
Dieser Sachverhalt wird qualitativ in Schema 13 wiedergegeben.

Schema 13

VI SYNTHESE DER VERGLEICHSSUBSTANZEN

1. Cyclohexylidenmethylbromid (69)

69 wurde nach einer Vorschrift von WOLINSKI UND ERICKSON [63] durch Wittigreaktion aus Cyclohexanon (83) und Brommethyltriphenylphosphoniumbromid (84) [66] synthetisiert.



84 83 69

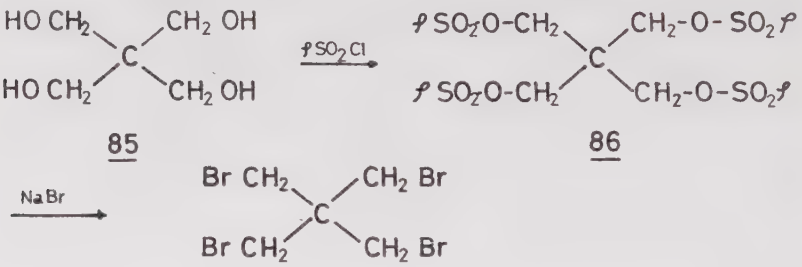
2. 2-Methylpropen-(1)-ylbromid (78)

78 wurde nach der gleichen Vorschrift wie Cyclohexylidenmethylbromid (69) dargestellt. Anstelle von Cyclohexanon wurde Aceton eingesetzt.

3. Cyclobutylidenmethylbromid (71)

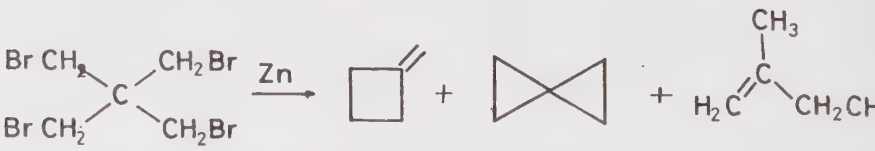
a) Methylencyclobutan (88)

Methylencyclobutan (88) wird ausgehend von Pentaerythrit (85) synthetisiert. Pentaerythrit wird in Pyridin mit Benzolsulfochlorid zum Tetrabenzolsulfonat 86 umgesetzt und durch Reaktion mit Natriumbromid in das Pentaerythrittetrabromid (87) überführt [67].



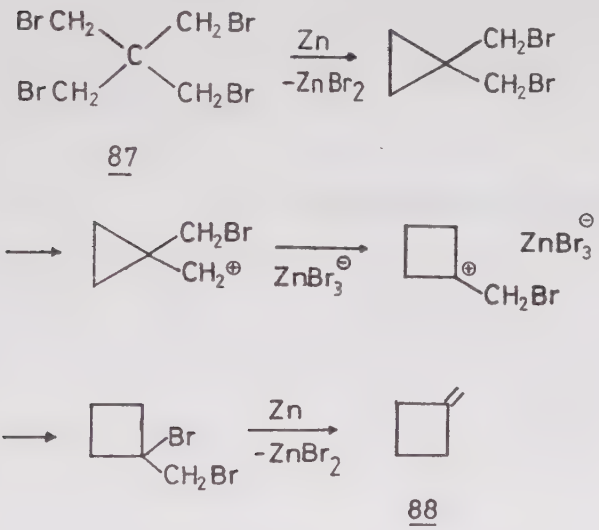
85 86 87

Die Gustavsonsynthese [68] von Pentaerythrittetrabromid (87) mit Zink unter Zusatz von Zinkbromid liefert neben Methylencyclobutan (88) noch Spiropentan (89) und 2-Methylbuten-(1) (9o) [69][7o].



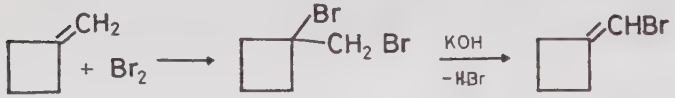
87 88 89 90

Das Zinkbromid fungiert als Lewissäure,die das zunächst entstandene 1,1-(Bisbrommethyl)-cyclopropan ionisiert. Das Kation lagert sich in das Cyclobutylkation um,woraus durch erneute Debromierung mit Zink Methylencyclobutan (88) entsteht [71)72)].



b) Cyclobutylidenmethylbromid (71)

Methylencyclobutan (88) wird bromiert und durch Kochen mit Kaliumhydroxid dehydrobromiert. Man bekommt in guten Ausbeuten Cyclobutylidenmethylbromid (71) [64].



88 71

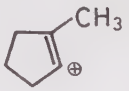
4) 1-Brom-2-methyl-cyclopenten-(1) (56)

1-Brom-2-methyl-cyclopenten-(1) kann analog der Synthese von Cyclobutylidenmethylbromid (siehe oben) durch Bromierung und Dehydrobromierung aus Methylcyclopenten-(1) dargestellt werden.

VII ZUSAMMENFASSUNG

Das zentrale Problem der vorliegenden Arbeit war die Frage, ob es möglich ist,in einer Solvolysereaktion Cyclopentenyl-kationen zu erzeugen.Dazu sollten Cyclopenten-(1)-yltriflat (6),2-Methylcyclopenten-(1)-yltriflat (23) und Bicyclo[3.1.o] hexen-(2)-yl-(2)-triflat (24) in Lösungsmitteln verschiedener Ionisierungsstärke,Dielektrizitätskonstante und Nucleophilie solvolysiert werden,und an Hand der Produkte geklärt werden,ob eine Reaktion über die Cyclopentenyl-kationen 25,26 und 27 möglich ist.
Bei den drei ausgewählten Systemen 6,23 und 24 wurde in absol. Lösungsmitteln keine Reaktion festgestellt.In den wässrigen Lösungsmittelgemischen bildete sich als einziges Produkt jeweils das Ausgangsketon zurück.Es wurden keine Enolether oder umgelagerte Produkte gefunden,die bei Reaktion über ein Vinylkation hätten entstehen müssen. An Hand der Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von den Lösungsmitteleigenschaften konnte klar gezeigt werden, daß die jeweiligen Ketone nur durch O-S-Spaltung entstanden sein können,nicht aber über die Vinylkationen 25,26 und 27.Die Solvolysen unter Zusatz von Tetraethylammonium-bromid lieferten in keinem Fall von Vinylkationen ableitbare Bromide.

Zum Zweiten sollten Cyclobutylidenethyltriflat (20) und Cyclobutylidenmethyltriflat (28) solvolysiert werden,um zu prüfen,ob durch Umlagerungsreaktionen die Cyclopentenylkationen 25 und 26 gebildet werden können. Es konnte gezeigt werden,daß 25 und 26 tatsächlich solvolytisch erzeugbar sind.Die Lösungsmittelabhängigkeit vom Reaktionsverhalten deutete klar auf einen kationischen Mechanismus hin.Die ringerweiterten Solvolyseprodukte beweisen die intermediäre Existenz der Cyclopentenylkationen 25 und 26.Das stabilere 2-Methylcyclopenten-(1)-ylkation(26) konnte direkt nachgewiesen werden,da es mit dem Lösungsmittel und als entsprechendes Bromid abgefangen werden konnte.



26

Die Arbeit hat gezeigt,daß aus Cyclopentenyltriflaten keine solvolytische Erzeugung eines Cyclopentenylkations möglich ist,daß aber durch Umlagerung von geeigneten Derivaten dieses Ziel sehr wohl erreicht werden kann.

Den Grund hierfür zeigt Schema 13.Die Energiedifferenz der Cyclopentenyltriflate 6,23 und 24 zu ihren Kationen 25,26 und 27 ist so groß,daß sie solvolytisch nicht überwunden werden kann.

Die Energiedifferenz der Cyclobutylidenalkyltriflate 2o und 28 ist dagegen durch Umlagerung der primären Vinylkationen 7o und 79 in die sekundären Kationen 25 und 26, überwindbar.

Die Vinylkationen 7o und 25 sowie 79 und 26 müssen eine vergleichbare Energie besitzen,da sie miteinander im Gleichgewicht stehen,sonst würde entweder gar keine Umlagerung oder vollständige Umlagerung eintreten.

EXPERIMENTELLER TEIL

I VORBEMERKUNGEN

Alle Siedepunkte sind unkorrigiert,die Druckangaben erfolgen in Torr.

Zur Analyse wurden die folgenden Geräte verwendet:

1. Gaschromatographie

a) gepackte Säulen

Gerät:Hewlett-Packard HP 572o mit FID
3m-Stahlsäulen mit 2 mm Innendurchmesser
Trägermaterial: Chromosorb PAW 8o/1oo
Verwendete Trennphasen:Carbowax 2o M,OV 17
Trägergas:Stickstoff 3o ml/Minute

b) Kapillaren

Gerät: Carlo Erba FTV 215o mit Splitsystem nach Grob,sowie mit Splitsystem und Septumspülung,FID
Säulen: WCOT Duranglaskapillaren,Innendurchmesser o.3 mm, Länge 2o bis 25 m
Trennphasen: Silicon SE 3o,Silicon OV 17,Carbowax 2o M
Trägergas: Stickstoff o.3 -o.4 bar je nach Säulenlänge
Die Auswertung erfolgte mittels Hewlett-Packard Integrator HP 3385 A,analysenspezifisch programmiert

c) präparative GC

Gerät: Hewlett-Packard HP 572o A mit WLD
Säulen: 2m-Stahlsäulen mit 4 mm Durchmesser

Trägermaterial: Chromosorb A

Trennphasen: Silicon UCC W 982

Trägergas: 6o ml Helium/Minute

2. Kapillar-Gaschromatographie/Massenspektroskopie-Kopplung (GCMS)

Massenspektrograph: Varian MAT 1125

Gaschromatograph: Carlo Erba Fractovap 29oo

Säulen wie oben beschrieben

3. Massenspektroskopie

Gerät: Varian MAT 711

4. Infrarotspektroskopie

Gerät: Philips Pye Unicam SP 1oo

Alle Proben wurden als Film zwischen Natriumchlorid-Platten aufgenommen

5. ^{1}H-und ^{13}C-Kernresonanzspektroskopie

Geräte: Varian EM 36o (6o MHz),Bruker WP 8o (8o MHz), Bruker HFX 9o (9o MHz)

Innerer Standard: TMS,Lösungsmittel CCl_4,$CDCl_3$

Die chemische Verschiebung (bezogen auf TMS) wird in Form von δ-Werten in ppm angegeben.

II. SYNTHESEN DER AUSGANGS-UND VERGLEICHSSUBSTANZEN

1. Cyclobutancarboxaldehyd (29)

a) Cyclobutandicarbonsäure-(1,1)-diethylester (32) [35)36)]

In einem Dreihalsrundkolben mit Magnetrührer,Rückflußkühler und Tropftrichter werden 23 g (1 mol) Natrium in 5oo ml absol. Ethanol gelöst.2oo ml dieser Mischung werden in einen Tropftrichter gegeben,der auf den Kühler gesetzt wird.Dann werden in den Dreihalskolben 96 g (o.6 mol) Malonsäurediethylester (3o) gegeben und erhitzt.Die Natriumethanolatlösung und 1o1 g (o.5 mol) 1,3-Dibrompropan (31) werden synchron zugetropft.Nach einer Stunde Zutropfen wird noch eineinhalb Stunden unter Rückfluß gekocht.Der überschüssige Alkohol wird abdestilliert,Wasser und Benzol dazugegeben und die wässrige Mischung noch zweimal extrahiert.Nachdem das Benzol unter Vakuum abgezogen worden ist, wird destilliert.

Sdp_{15} 1o5-115° C

Ausb 58 g Cyclobutandicarbonsäure-(1,1)-diethylester (32), 58 % d.Th.

b) Cyclobutancarbonsäure (34) [35) 36)]

58 g (o.29 mol) Cyclobutandicarbonsäure-(1,1)-diethylester (32) werden unter Rühren und Kochen unter Rückfluß mit 87 ml Wasser und 174 ml konzentrierter Salzsäure hydrolysiert.

Die Mischung wird nachdem sie homogen geworden ist,noch eine Stunde weiter gerührt.Dieser Prozeß dauert ungefähr fünf Stunden.Dann werden Wasser und Salzsäure mittels Destillation durch eine kurze Kolonne entfernt und der Rest auf 160°-180° C erhitzt bis die Entwicklung von Kohlendioxid beendet ist.Die Decarboxylierung dauert vier bis fünf Stunden.Es wird anschließend unter Vakuum destilliert.

Sdp $_{21}$ 104-106° C
Ausb 20.8 g Cyclobutancarbonsäure (34),72 % d.Th.

c) Cyclobutylmethylalkohol (35) [37]

In einen 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer,Tropftrichter und Rückflußkühler mit Calciumchloridtrockenrohr legt man 3.75 g (0.1 mol,1.3-facher Überschuß) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml absol.Ether vor und tropft unter ständigem Rühren eine Lösung von 11 g (0.11 mol) Cyclobutancarbonsäure (34) in 50 ml Ether so zu, daß die Reaktion unter Kontrolle gehalten werden kann und der Ether mäßig siedet.Nach Beendigung des Zutropfens kocht man noch eine Stunde unter Rückfluß.Dann kühlt man in Eiswasser,tropft solange kaltes Wasser zu,wie noch Wasserstoff entwickelt wird und löst den Aluminiumhydroxidniederschlag vollständig in 10% iger Schwefelsäure auf. Es wird im Scheidetrichter getrennt,sechsmal ausgeethert,

die organischen Phasen mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen,über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert.

Sdp $14o^{o}$ C

Ausb 7.3 g Cyclobutylmethylalkohol (35),8o% d.Th.

d) Cyclobutancarboxaldehyd (29) [38) 39)]

Zu einer eisgekühlten Lösung von 143 g (1.8 mol) Pyridin (Destillation über Bariumoxid,Aufbewahren über Molekularsieb 4 A) in 23oo ml Methylenchlorid (Auswaschen und Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure,Wasser und Natriumchloridlösung,Trocknen über Calciumchlorid,Aufbewahren über Molekularsieb 4 A)werden portionsweise 9o.7 g (o.9 mol) Chromtrioxid (Trocknen im Exsikkator über Phosphorpentoxid) hinzugegeben.Die rotbraune Lösung wird auf 25^{o} C erwärmt und 15 Minuten lang gerührt.Dann werden 12 g (o.14 mol) Cyclobutylmethylalkohol (35) auf einmal hinzugegeben und die Mischung bei 25^{o} C noch 3o Minuten gerührt.Die Lösung wird abfiltriert und der Rückstand mit Ether ausgewaschen.Die organischen Phasen werden mit 3x 1oo ml 5% NaOH,mit 5% HCl bis zur sauren Reaktion,um alles Pyridin zu entfernen,mit 1oo ml 5% $NaHCO_3$ und mit 1oo ml NaCl gewaschen.Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat werden Methylenchlorid und Ether langsam über eine 4o cm Füllkörperkolonne (Raschigringe) abdestilliert.Der Rest

wird über eine kurze Kolonne destilliert.

Sdp $_{11o-12o}$ $56-6o^{o}$ C
Ausb 4.8 g Cyclobutancarboxaldehyd (29),45% d.Th.

2. Bicyclo [3.1.o]hexanon-(2) (36)

a) 3-Chlorcyclopenten-(1) (38) [4o)]

In 56o ml (7 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien (37) wird unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung bis zu einer Volumenzunahme um 9o-95 ml ein lebhafter Strom trockenen Chlorwasserstoffs eingeleitet.Das so dargestellte rohe Cyclopentenylchlorid enthält noch freie Salzsäure, die durch Vakuumdestillation entfernt wird.Bei einem Druck von 2o Torr,der durch die Salzsäure-Entbindung erst nach einiger Zeit erreicht wird,destilliert das 3-Chlorcyclopenten-(1) bei etwa $3o^{o}$ C (Eis-Kochsalzkühlung der Vorlage).

Ausb 8o% d.Th.

b) Cyclopenten-(2)-ol (39) [4o)]

Zur Verseifung läßt man 51o g 38 im Laufe von ein bis zwei Stunden unter intensivem Rühren in eine eiskalte Aufschlemmung von 45o g Natriumhydrogencarbonat in 2 l Wasser eintropfen. Das Reaktionsgemisch wird noch eine Stunde kräftig gerührt, dann sättigt man die wässrige Lösung mit Kochsalz,trennt die organische Phase ab und zieht die Wasserphase mehrmals mit Ether aus.Die fraktionierte Destillation der mit

dem zuerst abgetrennten Cyclopenten-(2)-ol vereinigten Etherextrakte ergibt 37o g an reinem Alkohol 39.

Sdp $_{12}$ 52° C
Ausb 88% d.Th.

c) Bicyclo[3.1.o]hexanol-(2) (4o) [41) 42)]

Man behandelt 1oo g Zinkpulver im Reaktionsgefäß viermal kurz mit je 8o ml 2 n HCl,entfernt durch viermaliges Waschen mit je 1oo ml Wasser die Säure und gibt zweimal 8o ml 2% ige Kupfersulfatlösung hinzu.Die Lösung wird abdekantiert, sobald sie durch Austausch des Kupfers farblos geworden ist.Durch viermaliges Waschen mit Wasser wird alles Zinksulfat entfernt.Es wird viermal mit trockenem Ethanol und viermal mit trockenem Ether gewaschen.Der Ether wird mittels Wasserstrahlvakuum und Wasserbad entfernt bis das Zink staubtrocken ist.

Zu einer gut gerührten Mischung von 5oo ml trockenem Ether, 1oo g Zink/Kupfer-Legierung und o.5 g Jod werden 35o g (1.3 mol) Dijodmethan gegeben.Die Reaktionsmischung wird kurz erwärmt bis eine spontane Reaktion beginnt.Der Reaktionskolben wird mit Wasserbad zwei Stunden auf 35° C gehalten und dann eine Lösung von 51.5 g (o.6 mol) Cyclopenten-(2)-ol (39) in 1oo ml trockenem Ether in einer Zeitspanne von einer Stunde dazugetropft.Das Wasserbad wird auf 38° C erwärmt und die Mischung zwei Stunden gerührt. Dann wird abgekühlt und 15o ml gesättigte Ammoniumchlorid-

lösung dazu gegeben.Die etherische Phase wird abgetrennt und der Rückstand noch zweimal ausgewaschen.Die kombinierten Etherphasen werden viermal mit 15o ml gesättigter Kaliumcarbonatlösung und zweimal mit Natriumchloridlösung gewaschen.Die etherischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether abgezogen.Der Rückstand wird fraktioniert destilliert.

Sdp_{17} 73-75° C
Ausb 2o g Bicyclo[3.1.o]hexanol-(2) (4o),4o% d.Th.

d) Bicyclo[3.1.o]hexanon-(2) (36) [41]

Zu einer Lösung von 5.2 g (53 mmol) Bicyclo[3.1.o]hexanol-(2) (4o) in 25o ml Aceton (Destillieren über $KMnO_4$),die man auf 25° C kühlt,wird innerhalb von fünf Minuten unter Rühren 24.5 ml einer Chromtrioxidlösung (26.7 g Chromtrioxid,23 ml konzentrierte Schwefelsäure,Wasser auf 1oo ml) gegeben.Vor und während der Oxidation wird durch die Reaktionslösung Stickstoff geleitet.Es wird noch fünf Minuten gerührt und dann 1o ml Methanol dazu gegeben.Die Lösung wird abdekantiert,und der Rückstand zweimal mit 15o ml Aceton gewaschen.Das Aceton wird abgezogen,der Rest in Ether gelöst,die etherische Phase zweimal mit Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.Nach dem Abziehen des Ethers wird fraktioniert destilliert.

Sdp_{22} 7o-73° C
Ausb 2.5 g 36,5o % d.Th.
Im Spektrenteil sind IR-und ^{1}H-NMR-Spektren von 36 abgebildet

3. 2-Methylcyclopentanon (21)

a) 1-[Cyclopenten-(1)-yl-(1)-]-pyrrolidin (43) [43]

84 g (1 mol) Cyclopentanon (41) werden mit 1.5 bis 2 Molaäquivalenten Pyrrolidin (42) in 3oo ml Benzol gekocht.Es wird solange unter Rückfluß gekocht,bis am Wasserabscheider keine Wasserbildung mehr beobachtet wird.Die Reaktion dauert ungefähr fünf Stunden.Das Lösungsmittel wird abrotiert und destilliert.

Sdp $_{17}$ 97° C
Ausb 145 g 43,83% d.Th.

b) 2-Methylcyclopentanon (21) [44]

3o g (o.22 mol) Enamin 43 werden in 25 ml Dioxan und einem geringen Unterschuß an Methyljodid (28.4 g,o.2 mol) vierundzwanzig Stunden bei Raumtemperatur gerührt,dann wird achtzehn Stunden bei 1oo° C gekocht.Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit Wasser (ca 5oo ml) versetzt und einer Destillation unterworfen.Die Vorlage wird mit Natriumchlorid zur besseren Phasentrennung versetzt.Es wird dreimal mit Ether extrahiert und die etherischen Phasen werden zur Entfernung des Dioxans viermal mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird fraktioniert.

Sdp 136-14o° C
Ausb 9 g 2-Methylcyclopentanon (21),43% d.Th.

4. Cyclohexylidenmethylbromid (69) [63]

5.o g (11 mmol) Brommethyltriphenylphosphoniumbromid (84) werden in Ether gerührt.7.5 ml einer 2-molaren Lösung von Methyllithium in Ether (15 mmol) werden dazugetropft.Zu der orangeroten Lösung gibt man langsam 1.1 g (11 mmol) Cyclohexanon (83).Die Farbe der Lösung verschwindet allmählich.Es wird bei Raumtemperatur noch zwei Stunden weiter gerührt.Es wird abfiltriert und das Filtrat destilliert.

Sdp $_{1o}$ 64-66° C
IR(Film): 163o cm^{-1} (C=C)
^{1}H-NMR(CCl_4): 2.2(m,6H),2.9(m,4H),5.8(m,1H).
Im Spektrenteil ist das Massenspektrum von 69 abgebildet.

2-Methylpropen-(1)-ylbromid (78) wird nach der gleichen Methode synthetisiert.Die Ansatzmenge ist die gleiche wie oben,sowie o.63 g (11 mmol) Aceton.

Sdp $_{11o}$ 49° C

5. Cyclobutylidenmethylbromid (71)

a) Methylencyclobutan (88) [67)69)7o)73)]

In einem 5oo ml Dreihalskolben mit Magnetrührer,Tropftrichter und Innenthermometer werden 26 g (o.2 mol) Pentaerythrit (85) in 13o g Pyridin suspendiert und mit 15o g (o.85 mol) Benzolsulfochlorid versetzt.Die Zugabe dauert etwa eine

Stunde,die Temperatur darf nicht über 3o-35° C steigen.Es sollte daher etwas gekühlt werden.Nach der Zugabe wird noch bei 4o° C eine Stunde weiter gerührt.Die Mischung wird unter starkem Rühren in eine Lösung von 16o ml konzentrierter HCl,2oo ml Wasser und 4oo ml Methanol gegossen und durch Zusatz von Eis abgekühlt.Das Pentaerythrittetrabenzolsulfonat (86) wird abgesaugt sowie mit 1 Liter Wasser und 2oo ml kaltem Methanol gewaschen.
Das noch feuchte Rohprodukt wird in 2oo ml Diethylenglykol suspendiert und mit 12o g (o.97 mol) Natriumbromid versetzt.Die Mischung wird einen Tag lang bei 14o° bis 15o° C intensiv gerührt.Man läßt abkühlen,versetzt mit Wasser und Eis und saugt das Tetrabromid 87 ab.Nach dem Waschen mit Wasser wird an der Luft getrocknet.

Ausbeute 47 g 87,61% d.Th.

Zu einer Lösung von o.9 g (3.6 mmol) Zinkbromid,2.4 ml Ethanol und 48.5 ml Wasser werden unter Rühren 35.8 g (o.55 mol) Zinkstaub gegeben.Bei einer Ölbadtemperatur von 1oo° bis 11o° C werden dann durch einen weiten 1 m langen Liebigkühler innerhalb von einer Stunde 47 g (o.12 mol) Pentaerythrittetrabromid (87) zugegeben.Die sich bildenden Kohlenwasserstoffe werden während der Reaktion zusammen mit etwas Wasser über eine Kolonne in eine auf -4o° C gekühlte Vorlage destilliert.Das Destillat

wird mit Eiswasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.Das Gemisch enthält zu 64% Methylencyclobutan (88),27% 2-Methylbuten-(1) (9o) und 9% Spiropentan (89).

Sdp 31^{o} C 2-Methylbuten-(1) (9o)
39.5^{o} C Spiropentan (89)
42.5^{o} C Methylencyclobutan (88)

Ausb insgesamt 6.5 g,8o% d.Th.

Bei einem größeren Ansatz und einer größeren Produktmenge ist es sinnvoll,bei der Destillation eine Spaltrohrkolonne einzusetzen.

b) Cyclobutylidenmethylbromid (71) [64]

Zu 5.o g (o.o74 mol) Methylencyclobutan (88) in 3o ml Methylenchlorid werden unter Eiskühlung 2.5 g (o.o37 mol) trockenes Pyridin gegeben und dann tropfenweise unter Rühren 11.25 g (o.o74 mol) Brom.Die Mischung wird 15 Minuten unter Eiskühlung gerührt und dann mit $NaHSO_3$,6 m HCl, Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen.Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.Das rohe Dibromid wird mit 5.o g Kaliumhydroxid in 95% Ethanol fünf Stunden unter Rückfluß gekocht.Die Reaktionsmischung wird in Wasser/Pentan aufgenommen,die organische Phase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet.Es wird unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert.

Sdp $_{6o}$ 61-63° C

Ausb 5.2 g Cyclobutylidenmethylbromid (71),48% d.Th.

IR(Film): 72o,8oo,122o,126o,166o (C=C),31oo cm^{-1}.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): 2.o(m,2H),2.75(m,4H),5.7(m,1H).

Das Massenspektrum von 71 ist im Spektrenteil abgebildet.

1-Brom-2-methylcyclopenten-(1) (56) wird nach der oben beschriebenen Methode durch Bromierung und Dehydrobromierung von Methylcyclopenten-(1) dargestellt.

III SYNTHESE DER TRIFLATE

1. Trifluormethansulfonsäureanhydrid [74)]

Das als Triflatisierungsreagenz eingesetzte Trifluormethansulfonsäureanhydrid wurde folgendermaßen synthetisiert. In einem 5oo ml Dreihalskolben mit Rührer werden 135 g (o.9 mol) Trifluormethansulfonsäure vorgelegt.Unter Eiskühlung und starkem Rühren werden portionsweise 9o g (o.63 mol) Phosphorpentoxid zugegeben.Die Mischung wird im Verlauf von zwei Stunden auf 11o^{o} C erwärmt.Es wird eine weitere Stunde bei 11o^{o} C geheizt und das Anhydrid über eine Kolonne in eine gekühlte Vorlage destilliert.Zwei weitere Destillationen über wenig (etwa 1o g) Phosphorpentoxid liefern reines Trifluormethansulfonsäureanhydrid.

Sdp 81-83^{o} C
Ausb 1oo g Anhydrid,78% d.Th.

2. Carbonat/Anhydrid-Methode [45)]

Eine Mischung von 28.2 g (o.1 mol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid,2o g wasserfreiem Natriumcarbonat (o.19 mol) und 1oo ml trockenem Methylenchlorid wird auf -2o^{o} C mittels Methanol/Trockeneis gekühlt.Es wird noch zehn Minuten gerührt,um eventuell vorhandene Trifluormethansulfonsäure zu neutralisieren.Man tropft langsam o.1 mol des jeweiligen Ketons dazu.Das Keton wird zuvor in 2o ml Methylenchlorid gelöst.

Nachdem alles Keton zugegeben ist,wird das Kühlbad entfernt und noch weiter gerührt.Es wurden mehrere Versuche mit verschiedenen Reaktionszeiten durchgeführt.Bei den eingesetzten Ketonen 21,22 und 41 brachte eine Reaktionszeit von drei Stunden die optimale Ausbeute.

Aufarbeitung:Die braune Mischung wird filtriert und der Rückstand mit Methylenchlorid extrahiert,dann wird die organische Phase zweimal mit Eiswasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.Das Methylenchlorid wird im Rotationsverdampfer abgezogen.

Die flüchtigen Bestandteile des Rückstands werden mit der Ölpumpe (etwa o.1 Torr) in eine vorbereitete Kühlfalle kondensiert.Das Kondensat enthält laut GC Triflat und etwas Ausgangsketon.Das Keton kann quantitativ durch Chromatographie über eine Kieselgelsäule mit Petrolether 3o/5o abgetrennt werden.Die Ketone werden auf der Säule zurückgehalten.

Cyclopenten-(1)-yltriflat (6)

Ausb 32% d.Th.

IR(Film): 3ooo,166o (C=C),142o,121o,114o cm^{-1}.

^{1}H-NMR(CCl_4): 4.4 (m,1H).

Massenspektrum (Abbildung im Spektrenteil)

218(3)	217(6)	216(M^+,67)
152(6)	151(64)	137(2)
126(3)	125(5)	113(2)
112(2)	86(5)	85(56)
83(9)	77(5)	69(63)

67(22)	66(25)	65(19)
59(5)	56(5)	55(1oo)
54(6)	53(2o)	

2-Methylcyclopenten-(1)-yltriflat (23)

Ausb 36% d.Th.

IR(Film):3ooo,17oo(C=C),142o,121o,114o cm^{-1}.

^{1}H-NMR(CCl_4):1.7(s,3H),2.8-1.9(m,6H).

Massenspektrum (im Spektrenteil abgebildet)

232(2)	231(2)	23o(M^+,1oo)
151(3)	99(2)	98(2)
97(17)	96(2)	85(3)
81(3)	79(3)	7o(5)
69(78)	68(2)	67(5)
65(2)	64(5)	56(5)
55(83)	53(5)	51(3)

1-Cyclobutylidenethyltriflat (2o)

Ausb 23% d.Th.

IR(Film):3ooo,171o(C=C),141o,121o,114o cm^{-1}.

^{1}H-NMR(CCl_4):1.9(s,3H),2.2-1.9(m,6H).

Massenspektrum (Abbildung im Spektrenteil)

232(2)	231(4)	23o(M^+,56)
2o7(2)	2o2(2)	161(4)
133(4)	126(8)	99(2)
98(6)	97(42)	96(8)
95(4)	94(2)	85(1o)
83(4)	82(6)	81(54)
8o(98)	79(77)	78(4)
77(15)	73(6)	72(1o)

7o(4)	69(1oo)	68(8)
67(8)	65(8)	64(23)
55(29)	54(29)	53(52)
52(23)	51(15)	5o(12)

3. Versuch der Enolisierung von Carbonylverbindungen mit Kaliumhydrid

Die berechnete Menge Kaliumhydrid-Dispersion in Öl wird in einem 25o ml Dreihalskolben mit Stickstoff-Einlaß, Kühler,Tropftrichter und Blasenzähler mit 5o ml trockenem Petrolether 3o/5o versetzt,gut durchgerührt und ca 1o Minuten absitzen lassen.Der Petrolether wird abpipettiert. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt,um alles Öl zu entfernen.Als Lösungsmittel wird 5o ml absol. Ether verwendet.Es wird mit Eis gekühlt und langsam die Carbonylverbindung zugetropft.Die Kühlung wird entfernt und einige Stunden gerührt.Es wird auf -7o^{o} C abgekühlt und Trifluormethansulfonsäureanhydrid dazu gegeben.

Es wurde versucht,die Triflate 28 und 24 mit dieser Methode darzustellen.Wie schon im theoretischen Teil berichtet, konnten die gewünschten Triflate so nicht gewonnen werden.

4. Synthesen der Trimethylsilylether 47,48,49 und 5o [51)]

Zu einer Lösung von 5 ml Dimethylformamid(Trocknen über Calciumhydrid) und 3 g Triethylamin (Trocknen über Lithiumaluminiumhydrid) in einem Rundkolben werden 1.5 g (o.o14 mol) frischdestilliertes Chlortrimethylsilan (CTMS) und o.o12 mol der Carbonylverbindung gegeben.Während des Rührens bildet sich bereits eine hellgelbe Festsubstanz (Hydrochlorid der Amine).Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluß 12 Stunden gerührt,in dieser Zeit wird viel Festsubstanz gebildet.

Zu der abgekühlten Reaktionsmischung werden 1o ml Pentan gegeben und dann schnell mit drei 15 ml Portionen kalter gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen.Die $NaHCO_3$-Phasen werden mit 2x 1o ml Pentan extrahiert.Die Pentanphasen werden kombiniert und mit 2 Portionen a 5 ml kalter 1.5 n HCl und dann mit 5 ml kalter gesättigter $NaHCO_3$-Lösung schnell gewaschen.Die Pentanmischung wird über eine kurze Kolonne abdestilliert.

Die Ausbeuten nehmen stark ab,wenn die Waschlösungen und die Reaktionsmischung nicht gut vorgekühlt werden und während der Aufarbeitung nicht sehr schnell gearbeitet wird.

Cyclobutylidenmethyltrimethylsilylether (47)

Sdp $_{2o}$ 59^{o} C

Ausb 8o% d.Th.

IR(Film):168o (C=C) cm^{-1}.

^{1}H-NMR($CDCl_3$):o.4(s,9H,$SiCH_3$),1.8(m,2H),2.3(m,4H),
5.9(m,1H,HC=C).

Im Spektrenteil sind IR-und ^{1}H-NMR-Spektren von 47 abgebildet

Cyclohexylidenmethyltrimethylsilylether (48)

Sdp $_{12}$ 75-76^o C

Ausb 8o% d.Th.

IR(Film):168o (C=C) cm^{-1}.

^{1}H-NMR($CDCl_3$):o.4(s,9H,$SiCH_3$),1.8(m,6H),2.3(m,4H),
5.9(m,1H,HC=C).

Das IR-Spektrum von 48 ist im Spektrenteil abgebildet

2-Methylpropen-(1)-yltrimethylsilylether (49)

Sdp 11o-115^o C

Ausb 8o% d.Th.

Bicyclo[3.1.o]hexen-(2)-yl-(2)-trimethylsilylether (5o)

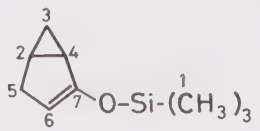
Sdp $_{13}$ 67-7o^o C

Ausb 5o% d.Th.

IR(Film):164o (C=C) cm^{-1}.

^{1}H-NMR($CDCl_3$):o.2(s,9H,$SiCH_3$),o.8-2.2(m,6H),4.2(tr,1H,CH=C)

^{13}C-NMR($CDCl_3$):C_1 o.o ppm q,C_2 13.9 d,C_3 51.1 tr,
C_4 22.7 d,C_5 31.1 tr,C_6 97.5 d,C_7 158.8 s.



75)

5. Umsetzung der Silylether 47,48,49 und 5o zu den Triflaten 28,16,72 und 24

In einen 5oo ml Dreihalskolben mit Stickstoff-Einlaß,Tropftrichter,Blasenzähler und Septum (zur Entnahme von Proben für die gaschromatographische Analyse) werden o.1o7 mol einer Lösung von Methyllithium in Ether gegeben.Der Ether wird mit Wasserbad und kräftigem Einleiten von Stickstoff verdampft.Zum völlig trockenen Methyllithium werden 2oo ml trockenes 1,2-Dimethoxyethan (DME,Trocknen über Natrium) zusammen mit einigen Körnchen Triphenylmethan als Indikator gegeben.Die hellrote Mischung wird auf -6o° C gekühlt und der jeweilige Silylether (o.1 mol in 2o ml DME) während einer halben Stunde zugetropft.Es ist zweckmäßig,die Reaktion mit Gaschromatographie zu verfolgen.

Die Temperatur läßt man soweit steigen,bis im Gaschromatogramm kein Silyletherpeak mehr erkennbar ist.Die Temperatur beträgt bei den Silylethern 47,48 und 49 zwischen o und 1o° C. Die Spaltung des Silylethers 5o benötigt Temperaturen zwischen 4o und 5o° C.Die Farbe der Reaktionsmischung wird im allgemeinen farblos ,ist aber kein sicheres Zeichen auf die Spaltung des Silylethers.

Sobald kein Silylether im GC mehr nachzuweisen ist,wird auf -75° C abgekühlt und langsam durch das Septum mit einer Glasspritze o.115 mol Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugegeben.Das Kältebad wird entfernt und über Nacht weiter

gerührt.Die Mischung bekommt nach dem Ansteigen der Temperatur schnell eine gelbliche Färbung,die sich immer mehr verdunkelt.Am anderen Morgen ist die Mischung dunkelbraun bis schwarz.

Zur Aufarbeitung werden 25o ml Pentan mit der Reaktionsmischung in einen Scheidetrichter gegeben und mit 1oo ml 2o% Natriumhydrogensulfitlösung extrahiert.Die wässrige Phase wird zweimal mit Pentan rückextrahiert.Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert.

Cyclobutylidenmethyltriflat (28)

Sdp $_{13}$ 65° C

Ausb 25% d.Th.

IR(Film):169o(C=C),142o,12o5,1145,1oo5 cm^{-1}.

^{1}H-NMR(CCl_4):1.6(m,2H),2.2(m,4H),6.4(m,1H,HC=C).

Das Massenspektrum sowie IR-und ^{1}H-NMR-Spektrum sind im Spektrenteil abgebildet.

MS: 218(6)	216(M^+,2o)	184(9)
169(2)	168(4)	124(2)
113(7)	112(7)	1o8(13)
1o7(6o)	1o6(2)	95(5)
92(5)	83(26)	82(5)
81(2)	8o(2)	79(6)
71(5)	69(65)	67(12)
66(11)	65(9)	58(9)
57(7)	55(1oo)	54(16)
53(9)	51(8)	5o(13)

Cyclohexylidenmethyltriflat (16)

Sdp $_{18}$ 83-86° C

Ausb 55% d.Th.

IR(Film):1690(C=C),1420,1205,1145,1005 cm^{-1}.

^{1}H-NMR(CCl_4):1.6(m,6H),2.2(m,4H),6.5(m,1H,HC=C).

Das Massenspektrum sowie IR-Spektrum sind im Spektrenteil abgebildet.

MS: 246(5)	245(11)	244(M^+,10)
151(9)	123(5)	111(17)
110(5)	109(15)	108(5)
106(2)	101(10)	100(2)
95(10)	94(5)	93(36)
92(17)	86(100)	81(19)
79(6)	77(19)	71(2)
69(27)	67(23)	66(5)
65(6)	59(10)	58(32)
57(14)	56(6)	55(64)
53(17)		

2-Methylpropen-(1)-yltriflat (72)

Sdp $_{55}$ 56° C

Ausb 40% d.Th.

IR(Film):1700(C=C),1430,1250,1220,1150,1080,1010 cm^{-1}.

^{1}H-NMR(CCl_4):1.7(d,6H),6.3(q,C=CH).

Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-yl-(2)-triflat (24)

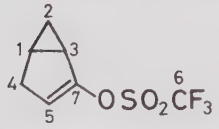
Sdp $_{1}$ 30° C

Ausb 15% d.Th.

IR(Film):1650(C=C),1420,1205,1145,1005 cm^{-1}.

^{1}H-NMR(CCl_4):1.o-2.4(m,6H),5.1(tr,1H,CH=C).

^{13}C-NMR($CDCl_3$):C_1 14.4 ppm d,C_2 15.1 tr,C_3 2o.4 d,C_4 3o.6 tr,
C_5 113.o d,C_6 118.5 q,C_7 153.2 s.



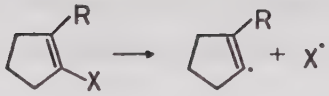
IR-,^{13}C-NMR-,^{1}H-NMR-und Massenspektren sind im Spektrenteil abgebildet.

MS:	228(M^+,8)	163(1)	97(2)
	96(4)	95(57)	79(7)
	78(22)	77(3o)	69(34)
	68(7)	67(1oo)	66(7)
	65(2o)	64(2)	63(1)
	55(16)	54(2)	53(3)
	52(3)	51(5)	5o(2)

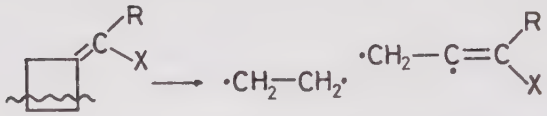
IV SOLVOLYSEN

Die Solvolysen wurden in dickwandigen Pyrexglas-Ampullen in einem thermostatisierten Ölbad durchgeführt.Die speziellen Solvolysebedingungen sind aus den Tabellen im theoretischen Teil zu entnehmen.Zur Herstellung der Solvolyselösungen wurde eine abgewogene Menge des Vinyltriflats in einem 2o-3o fachen Lösungsmittelüberschuß gelöst und 1.2 Moläquivalente 2,6-Lutidin als Pufferbase zugesetzt. Aus den Solvolyselösungen wurde direkt gaschromatographisch mit Hilfe von authentischen Proben durch Vergleich der Retentionszeiten analysiert.Die Analysen wurden jeweils auf verschiedenen Säulen (siehe experimenteller Teil,Abschnitt I) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Solvolysen und die authentischen Proben wurden zusammen gaschromatographiert um die Identität zusätzlich zu gewährleisten.Von allen Solvolysen wurden GCMS-Untersuchungen vorgenommen.Die Massenspektren der Solvolyseprodukte wurden mit denen der Reinsubstanzen verglichen.

Die Solvolyseprodukte konnten massenspektroskopisch gut unterschieden werden,da die isomeren Cyclopentenyl- und Cyclobutylidenalkylverbindungen deutliche Unterschiede aufweisen.
Bei allen Cyclopentenylderivaten (Triflate,Bromide und Enolether) ist deutlich das Fragment Molekülpeak minus Cyclopentenylradikal erkennbar.



Bei allen Cyclobutylidenalkylderivaten (Triflate,Bromide und Enolether) werden zwei Methylengruppen mit der Masse 28 abgespalten.



Dieses Phänomen der Spaltung von Cycloalkylidenverbindungen ist bereits bekannt [76].

Cyclobutylidenmethylbromid (71) entsteht bei der Solvolyse von 28 zu 100 % und kann daher direkt isoliert werden. Die Solvolysemischung wird mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt und mehrmals mit Ether extrahiert.Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird der Ether abdestilliert und der Rückstand analysiert.Es handelt sich um relativ reines Bromid 71,die Struktur wird mit ^{1}H-NMR bestätigt.

Cyclobutylidenethylbromid (8o) kann aus der Solvolyse von 2o durch präparative Gaschromatographie abgetrennt werden. ^{13}C-NMR-Messungen bestätigen die Struktur.

Im folgenden sind die Fragmentierungen der bei den Solvolysen entstehenden Bromide und Enolether aufgeführt.Die Massenspektren sind im Spektrenteil abgebildet.

Cyclobutylidenmethylbromid (71)

149(4)	148(M^+,1oo)	147(6)
146(94)	145(1)	133(1)
131(1)	121(3)	12o(42)
119(7)	118(43)	117(6)
1o8(9)	1o7(1)	1o6(11)
1o5(1)	95(1)	94(1)
93(2)	92(1)	91(1)
82(1)	81(1)	79(2)
68(21)	67(24)	66(11)
65(41)	64(2)	63(4)
62(4)	61(3)	6o(2)
53(3)	52(4)	51(12)
5o(11)		

Cyclohexylidenmethylbromid (69)

177(5)	176(M^+,32)	175(5)
174(37)	173(2)	169(2)
168(2)	161(2)	147(2)
145(2)	134(7)	133(3)
132(12)	129(2)	124(2)
123(2)	121(2)	119(2)

117(2)	113(2)	1o7(2)
1o5(2)	1o1(2)	1oo(2)
98(2)	97(2)	96(7)
95(1oo)	94(2)	93(2)
92(2)	91(2)	81(3)
8o(3)	79(7)	78(5)
77(1o)	68(8)	67(17)
66(5)	65(7)	64(1o)
55(19)	53(17)	51(7)

Cyclobutylidenethylbromid (8o)

163(6)	162(M^+,35)	161(5)
16o(27)	134(15)	133(4)
132(12)	12o(5)	82(7)
81(1oo)	79(45)	77(11)
66(5)	65(3)	53(68)
52(6)	51(12)	5o(7)

1-Brom-2-methylcyclopenten (56)

162(M^+,21)	161(3)	16o(23)
159(2)	147(2)	145(1)
124(1)	96(3)	95(5)
82(6)	81(1oo)	8o(9)
79(36)	78(3)	77(13)
67(5)	66(7)	65(12)
63(2)	57(2)	55(5)
54(2)	53(17)	52(4)
51(11)	5o(4)	

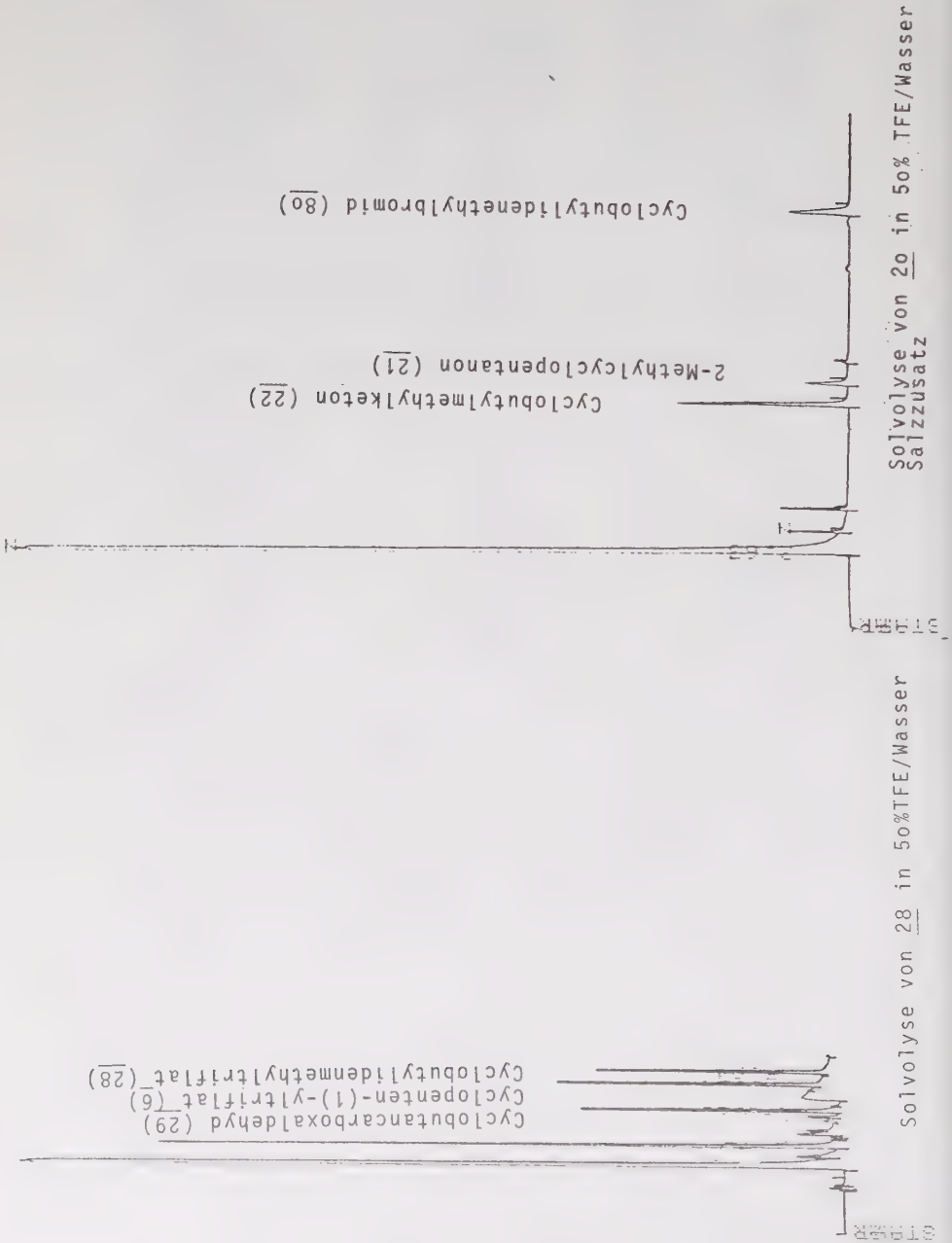
Cyclobutylidenethyltrifluorethylether (81)

18o(M^+,96)	179(1oo)	166(2o)
165(96)	152(1oo)	139(4o)
113(24)	1o5(16)	1o4(12)
1o1(6)	97(1o)	86(1o)
84(28)	82(72)	81(3o)
8o(8o)	78(14)	73(12)
71(6)	7o(16)	68(28)
6o(12)	59(8)	57(12)
55(26)	54(18)	53(3o)

2-Methylcyclopenten-(1)-yltrifluorethylether (82)

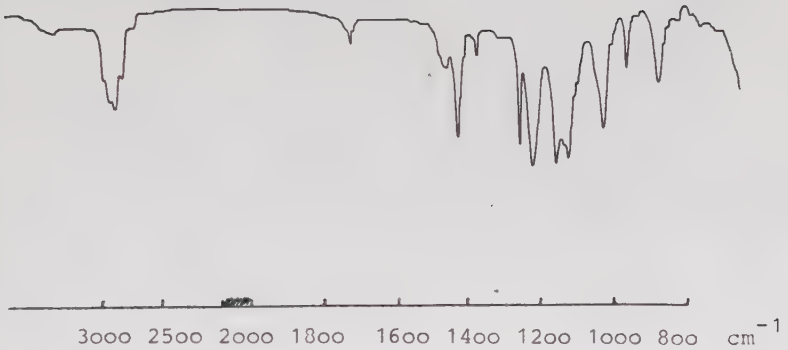
181(16)	18o(M^+,1oo)	179(4o)
165(16)	152(38)	139(32)
137(6)	133(1o)	113(34)
1o6(12)	1o3(1o)	96(6)
93(14)	82(2o)	81(24)
8o(6o)	69(34)	67(82)
63(8)	62(14)	6o(16)
56(8)	55(16)	53(1o)

Die beiden Abbildungen zeigen zwei typische Gaschromatogramme von Solvolysen

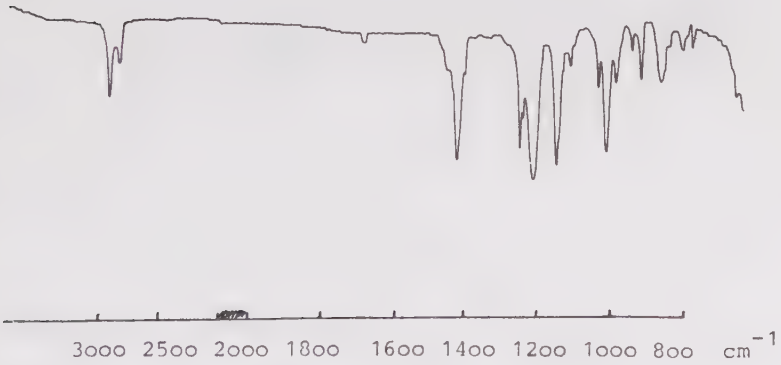


V.SPEKTREN

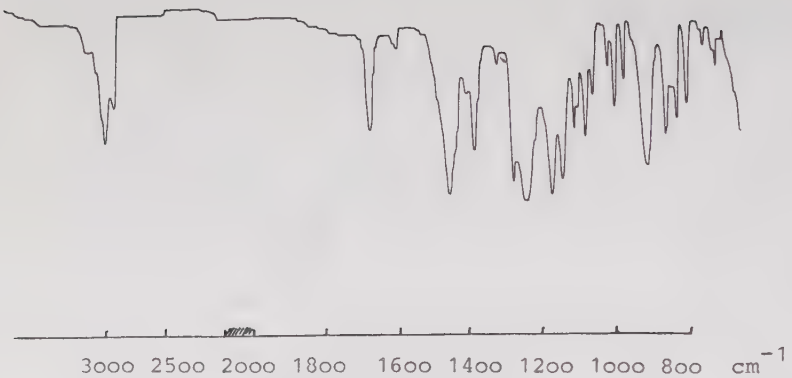
1.Infrarotspektren



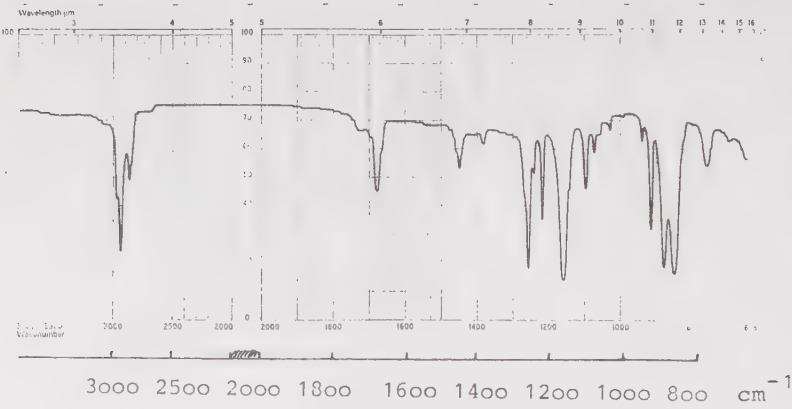
Cyclobutylidenmethyltriflat (28)



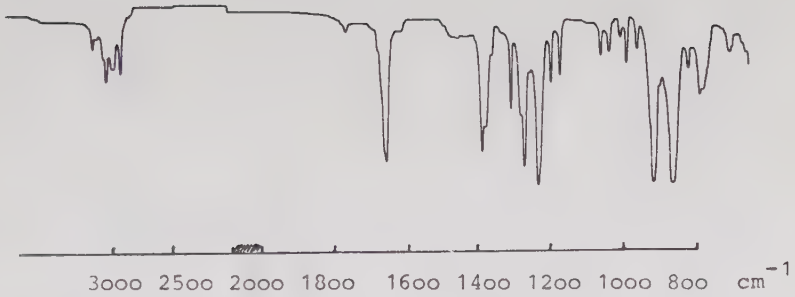
Cyclohexylidenmethyltriflat (16)



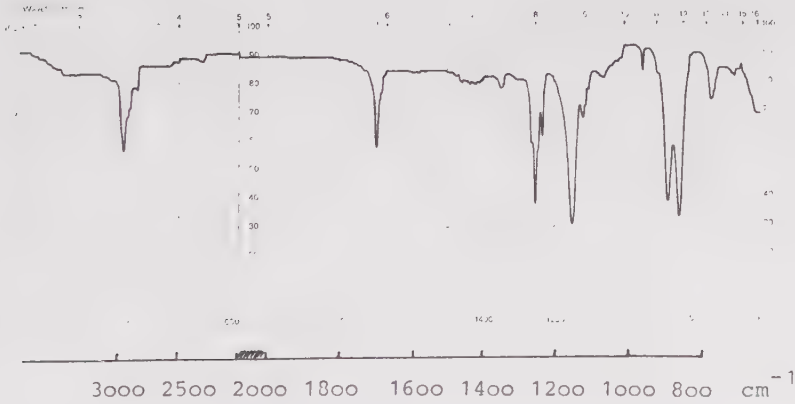
Bicyclo [3.1.0] hexen-(2)-yl-(2)-triflat (24)



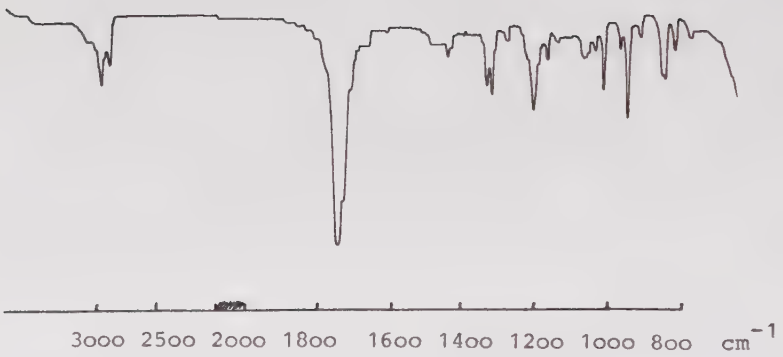
Cyclohexylidenmethyltrimethylsilylether (48)



Bicyclo [3.1.o] hexen-(2)-yl-(2)-trimethylsilylether (5o)

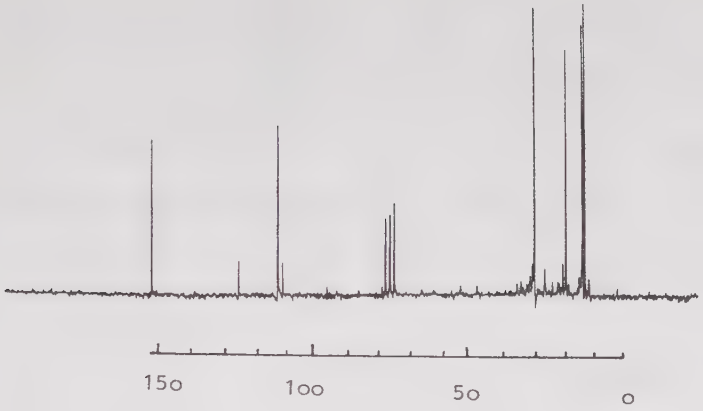


Cyclobutylidenmethyltrimethylsilylether (47)

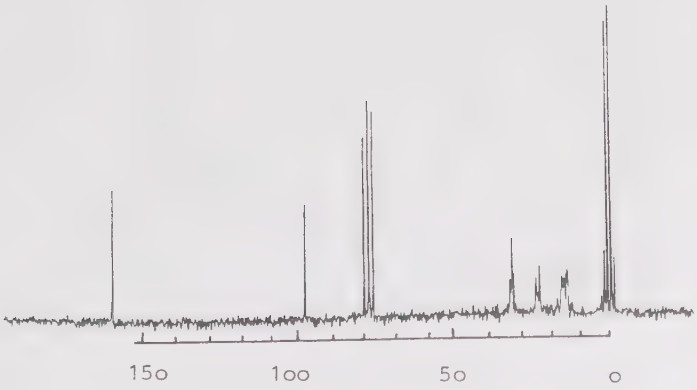


Bicyclo [3.1.0] hexanon-(2) (36)

2. ^{13}C-Kernresonanzspektren

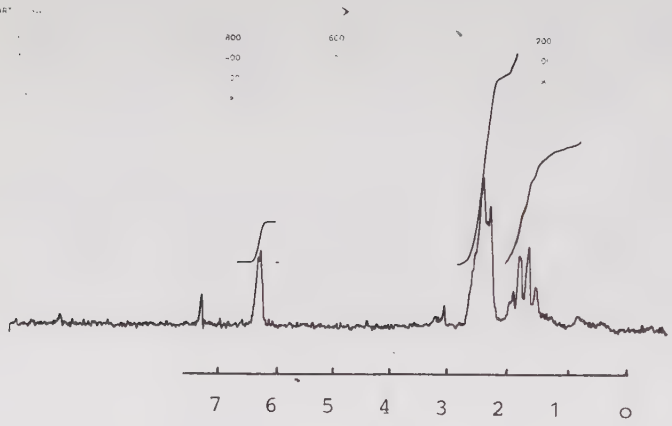


Bicyclo[3.1.o]hexen-(2)-yl-(2)-triflat (24)

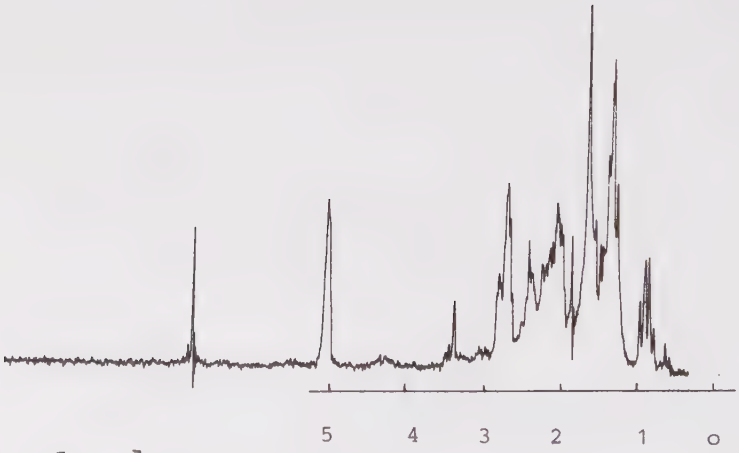


Bicyclo[3.1.o]hexen-(2)-yl-(2)-trimethylsilylether (5o)

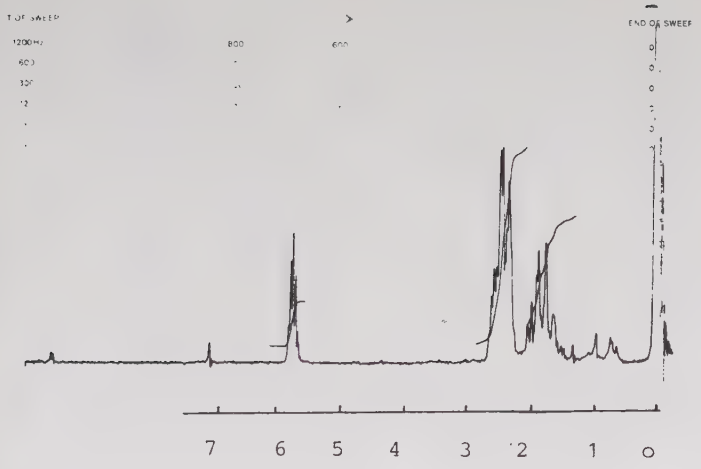
3. ^{1}H-Kernresonanzspektren



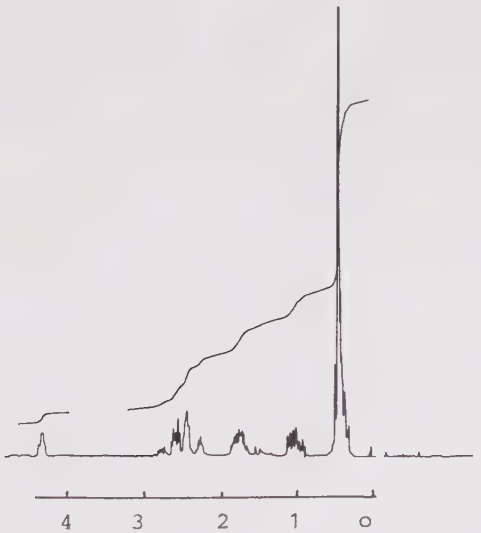
Cyclobutylidenmethyltriflat (28)



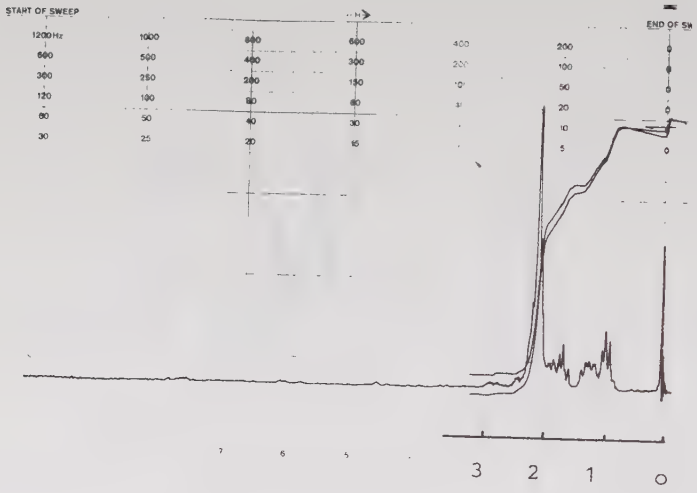
Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-yl-(2)-triflat (24)



Cyclobutylidenmethyltrimethylsilylether (47)

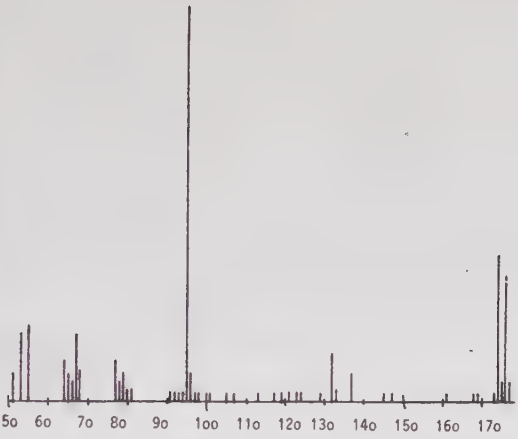


Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-yl-(2)-trimethylsilylether (50)

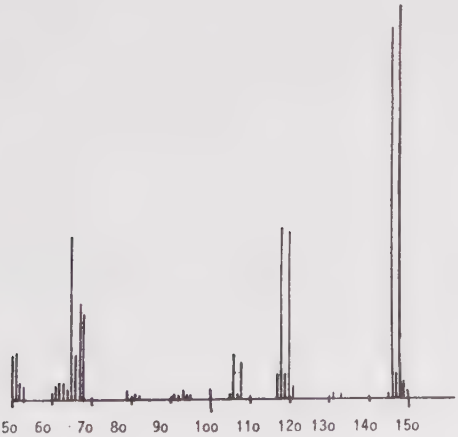


Bicyclo[3.1.o]hexanon-(2) (36)

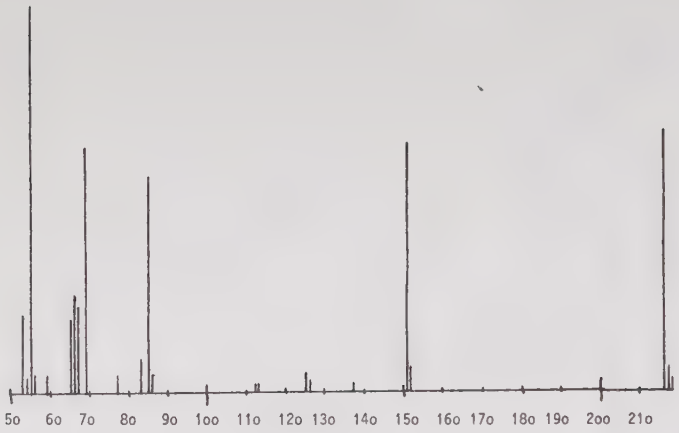
4.Massenspektren



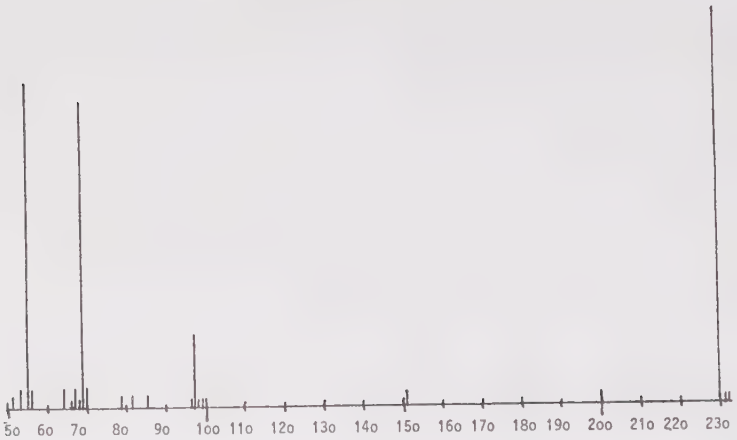
Cyclohexylidenmethylbromid (69)



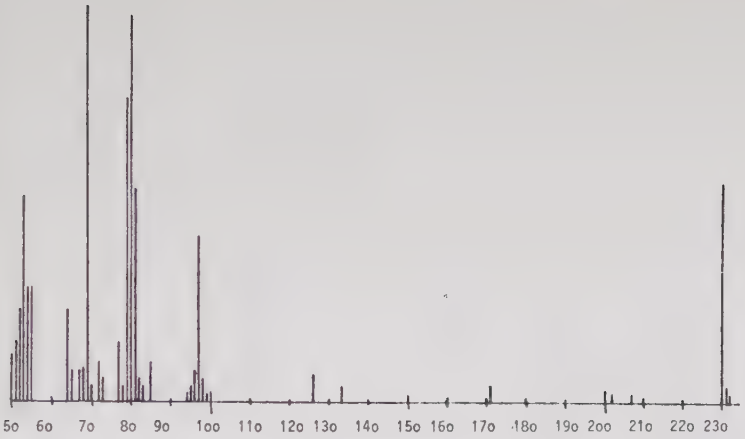
Cyclobutylidenmethylbromid (71)



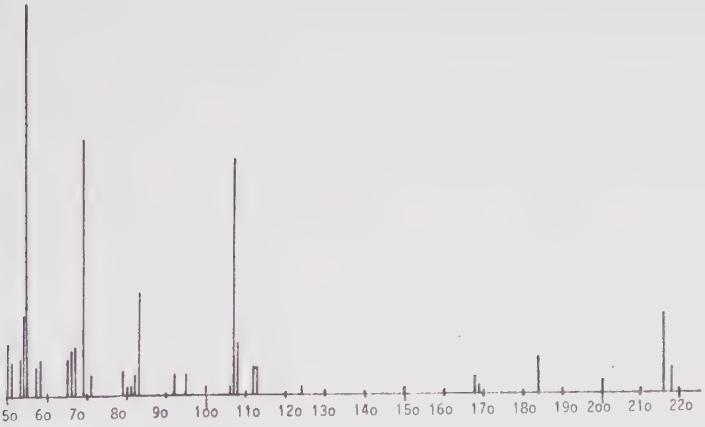
Cyclopenten-(1)-yltriflat (6)



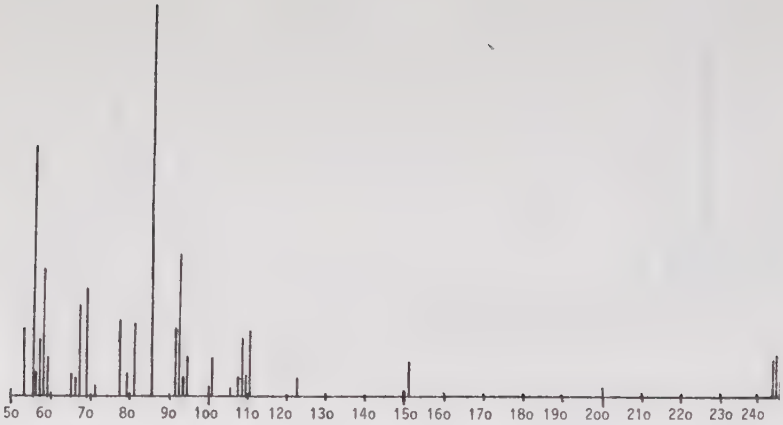
2-Methylcyclopenten-(1)-yltriflat (23)



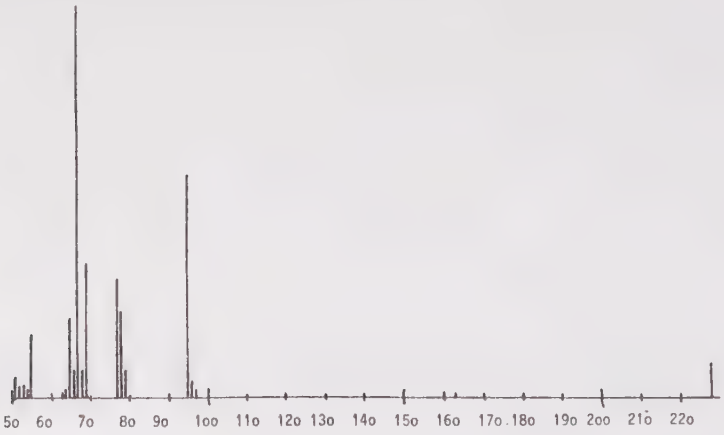
Cyclobutylidenethyltriflat (2o)



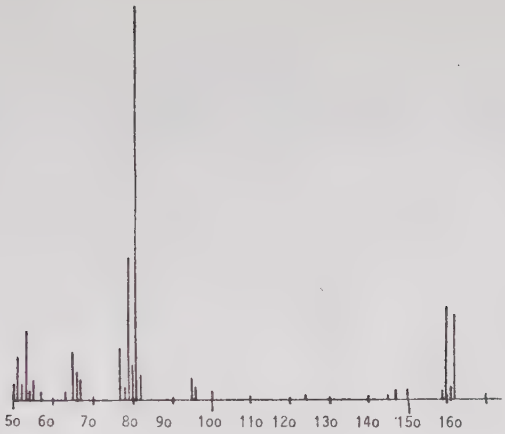
Cyclobutylidenmethyltriflat (28)



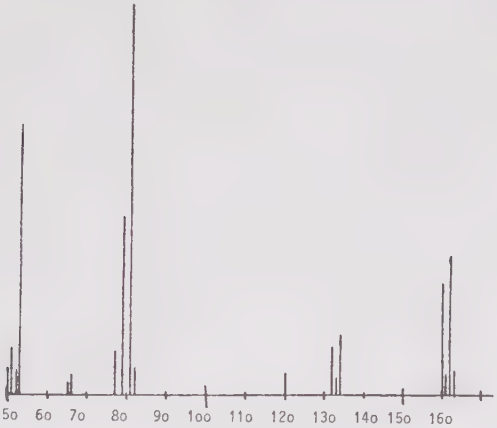
Cyclohexylidenmethyltriflat (16)



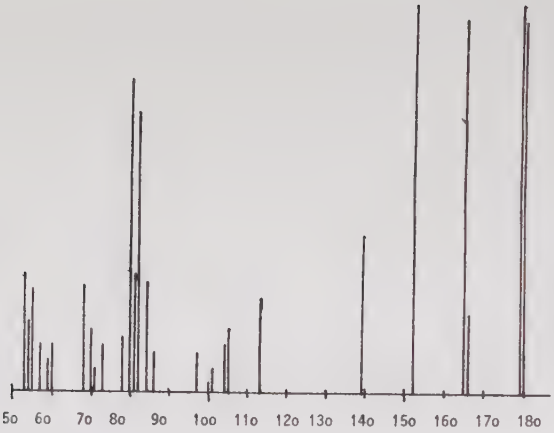
Bicyclo[3.1.o]hexen-(2)-yl-(2)-triflat (24)



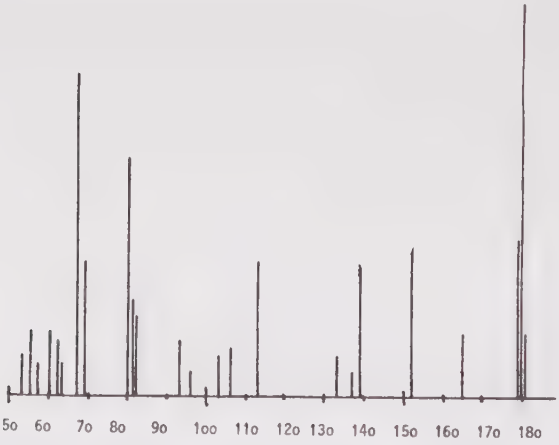
1-Brom-2-methylcyclopenten-(1) (56).



Cyclobutylidenethylbromid (8o)



Cyclobutylidenethyltrifluorethylether (81)



2-Methylcyclopenten-(1)-yltrifluorethylether (82)

LITERATUR

1) P.J.STANG,Z.RAPPOPORT,M.HANACK und L.R.SUBRAMANIAN, Vinyl Cations,Academic Press,San Franzisco,1979.

2) Obersichtsartikel

a) M.HANACK,Acc.Chem.Res.3,2o9(197o).

b) C.A.GROB,Chimia,25,87(1971).

c) G.MODENA und U.TONELLATO,Adv.Phys.Org.Chem.9,185(1971).

d) P.J.STANG,Prog.Phys.Org.Chem.1o,2o5(1973).

e) L.R.SUBRAMANIAN und M.HANACK,J.Chem.Educ.52,8o(1975).

f) M.HANACK,Acc.Chem.Res.9,364(1976).

g) M.HANACK,Angew.Chem.9o,346(1978).

3) R.L.SHRINER,R.C.FUSON und D.Y.CURTIN,Systematic Identification of Organic Compounds,IV ed.,J.Wiley and Sons, New York,Chapter 8.

4) J.D.ROBERTS und V.CHAMBERS,J.Am.Chem.Soc.73,5o34(1951).

5) W.MOFFIT,Proc.Roy.Ser.A 2o2,548(195o).

6) a) M.HANACK und J.HÄFFNER,Tetrahedron Lett.1964,2191.

b) M.HANACK und J.HÄFFNER,Chem.Ber.99,1o77(1966).

7) C.A.GROB und G.CSEH,Helv.Chim.Acta 47,194(1964).

8) a) K.GRIESBAUM,W.NÄGELE und G.G.WANLESS,J.Am.Chem.Soc. 87,3152(1965).

b) D.R.TAYLOR,Chem.Rev.67,317(1967).

c) K.GRIESBAUM,Angew.Chem.78,953(1966) und 81,966(1969).

d) C.U.PITTMAN,Chem.Comm.1969,122.

9) a) R.W.BOTT,C.EABORN und D.R.M.WALTON,J.Chem.Soc,1965,384.

b) D.S.NOYCE,M.A.MATESICH,M.D.SCHIAVELLI und P.E.PETERSON, J.Am.Chem.Soc.87,2295(1965).

c) P.E.PETERSON und J.E.DUDDEY,J.Am.Chem.Soc.88,499o(1966).

d) R.C.FAHEY und D.J.LEE,J.Am.Chem.Soc.89,278o(1967).

e) P.E.PETERSON und R.J.BOPP,J.Am.Chem.Soc.89,1284 (1967).

f) D.S.NOYCE,M.A.MATESICH und P.E.PETERSEN,J.Am.Chem. Soc.89,6225(1967).

g) D.S.NOYCE und K.E.DE BRUIN,J.Am.Chem.Soc.9o,372 (1968).

h) D.S.NOYCE und M.D.SCHIAVELLI,J.Am.Chem.Soc.9o,1o2o, 1o23(1968).

1o)R.L.HANSEN,J.Org.Chem.3o,4322(1965).

11)A.STREITWIESER JR.,C.L.WILKINS und E.KIEHLMANN,J.Am.Chem. Soc.9o,1598(1968).

12)T.M.SU,W.F.SLIWINSKI und P.V.R.SCHLEYER,J.Am.Chem.Soc. 91,5386(1969).

13)L.R.SUBRAMANIAN und M.HANACK,Chem.Ber.1o5,1465(1972).

14)D.R.KELSEY und R.G.BERGMAN,J.Am.Chem.Soc.93,1953(1971).

15)L.R.SUBRAMANIAN,M.HANACK,L.W.K.CHANG,M.A.IMHOFF,P.V.R. SCHLEYER,F.EFFENBERGER,W.KURTZ,P.J.STANG und T.E.DUEBER, J.Org.Chem.41,4o99(1976).

16)M.HANACK,H.BENTZ,R.MÄRKL und L.R.SUBRAMANIAN,Justus Liebigs Ann.Chem.1978,1894.

17)a) R.SUSTMAN,J.E.WILLIAMS,M.J.S.DEWAR,L.C.ALLEN und P.V.R.SCHLEYER,J.Am.Chem.Soc.91,535o(1969).

b) A.C.HOPKINS ,K.YATES und I.G.CSIZMADIA,J.Chem.Phys. 55,3835(1971).

c) W.A.LATHAN,W.J.HEHRE und J.A.POPLE,J.Am.Chem.Soc. 93,8o8(1971).

d) L.RADOM,P.C.HARIHARAN,J.A.POPLE und P.V.R.SCHLEYER, J.Am.Chem.Soc.95,6531(1973).

18)W.D.PFEIFER,C.A.BAHN,P.V.R.SCHLEYER,S.BOCHER,C.E.HARDING K.HUMMEL,M.HANACK und P.J.STANG,J.Am.Chem.Soc.93,1513 (1971).

19)E.LAMPARTER und M.HANACK,Chem.Ber.1o5,3789(1972).

2o)R.J.HARGROVE und P.J.STANG,Tetrahedron,32,37(1976).

21)a) L.R.SUBRAMANIAN und M.HANACK,Angew.Chem.84,714(1972).

b) M.HANACK,E.J.CARNAHAN,A.KROWCZYNSKI,W.SCHOBERTH, L.R.SUBRAMANIAN und K.SUBRAMANIAN,J.Am.Chem.Soc. 1o1,1oo(1979).

22)H.FISCHER,K.HUMMEL und M.HANACK,Tetrahedron Lett.1969 2169.

23)K.A.FUCHS,Dissertation Saarbrücken (1978).

24)P.J.STANG und T.E.DUEBER,Tetrahedron Lett.1977,563.

25)K.BOTT,Angew.Chem.91,279(1979).

26)M.HANACK,P.V.R.SCHLEYER und A.G.MARTINEZ,Anales de Quimica 7o,941(1974).

27)CH.REINHARDT,Lösungsmitteleffekte in der organischen Chemie,Chemische Taschenbücher,Verlag Chemie.

28)a) S.WINSTEIN,E.GRUNWALD und H.W.JONES,J.Am.Chem.Soc. 73,27oo(1951).

b) S.WINSTEIN,A.H.FAINBERG und E.GRUNWALD,J.Am.Chem.Soc. 75,4146(1953).

29)a) T.W.BENTLEY,F.L.SCHADT und P.V.R.SCHLEYER,J.Am.Chem.Soc. 94,992(1972).

b) T.W.BENTLEY und P.V.R.SCHLEYER,Adv.Phys.Org.Chem. 14,1(1976).

c) F.L.SCHADT,P.V.R.SCHLEYER und T.W.BENTLEY,Tetrahedron Lett.1974,2335.

3o)T.W.BENTLEY,F.L.SCHADT und P.V.R.SCHLEYER,J.Am.Chem.Soc. 7667(1976).

31)D.J.RABER,W.C.NEAL JR,M.D.DUKES,J.M.HARRIS und D.L. MOUNT,J.Am.Chem.Soc.1oo,8137(1978).

32)J.M.HARRIS,D.L.MOUNT,M.R.SMITH,W.C.NEAL JR,M.D.DUKES und D.J.RABER,J.Am.Chem.Soc.1oo,8147(1978).

33)S.WINSTEIN,B.APPEL,R.BAKER und A.DIAZ,Chem.Soc.(London) Special Publication No.19,1o9(1965).

34)a) J.M.HARRIS,Prog.Phys.Org.Chem.11,132(1974).

b) D.J.RABER,J.M.HARRIS und P.V.R.SCHLEYER,Ions and Ion Pairs in Organic Reactions,Vol II,M.Szuarc,J.Wiley and Sons,New York,1974.

c) V.J.SHINER JR und R.D.FISHER,J.Am.Chem.Soc.93,2557 (1971).

d) D.J.RABER,J.M.HARRIS,R.E.HALL und P.V.R.SCHLEYER, J.Am.Chem.Soc.93,4821(1971).

35)J.M.CONIA und J.GORE,Bull.Soc.Chim.France,1963,735.

36)J.CASON und C.F.ALLEN,J.Org.Chem.14,1o36(1949).

37)Organikum,Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1973,549.

38)R.RATCLIFFE und R.RODEHORST,J.Org.Chem.35,4ooo(197o).

39)K.L.ERICKSON,J.Org.Chem.38,1463(1973).

4o)K.ALDER und F.H.FLOCK,Chem.Ber.89,1732(1956).

41)W.G.DAUBEN und G.H.BEREZIN,J.Am.Chem.Soc.85,468(1963).

42)R.S.SHANK und H.SHECHTER,J.Org.Chem.24,1825(1959).

43)G.STORK,A.BRIZZOLARA,H.LANDESMAN,J.SZMUSZKOVICZ und R.TERRELL,J.Am.Chem.Soc.85,2o7(1963).

44)M.KUEHNE,T.GARBACIK,J.Org.Chem.35,1555(197o).

45)T.E.DUEBER,P.J.STANG,W.D.PFEIFER,R.H.SUMMERVILLE,M.A. IMHOFF,P.V.R.SCHLEYER,K.HUMMEL,S.BOCHER,C.E.HARDING und M.HANACK,Angew.Chem.82,517(197o).

46)a) A.G.FRAILE,A.G.MARTINEZ,A.H.FERNANDEZ und J.M.SANCHEZ GARCIA,Anales de Quimica 1979,723.

b) Mein besonderer Dank gilt L.SPROESSER für die Übersetzung der spanischen Originalarbeit.

47)J.R.HASSDENTEUFEL,Dissertation Tübingen (1980).

48)P.J.STANG,M.HANACK,L.R.SUBRAMANIAN und J.R.HASSDENTEUFEL, Synthesis,im Druck.

49)L.R.SUBRAMANIAN,H.BENTZ und M.HANACK,Synthesis 1973, 293.

50)a) M.J.CHANDY und M.HANACK,Tetrahedron Lett.1975,4515.

b) W.EYMANN und M.HANACK,Tetrahedron Lett.1976,3507.

51)P.J.STANG,M.G.MANGUM,D,P.FOX und P.HAAK,J.Am.Chem.Soc. 96,4562(1974).

52)H.O.HOUSE,L.J.CZUBA,M.GALL und H.D.OLMSTEAD,J.Org.Chem. 34,2324(1969).

53)I.KUWAJIAMA und E.NAKAMURA,J.Am.Chem.Soc.97,3257(1975).

54)F.B.SUNDERMANN,persönliche Mitteilung

55)S.A.MC NEELY und P.J.KROPP,J.Am.Chem.Soc.98,4319(1976).

56)Mein Dank gilt L.SPROESSER für die Überlassung des Cyclopenten-(1)-ylbromids.

57)P.V.R.SCHLEYER,persönliche Mitteilung

58)S.A.SHERROD und R.G.BERGMAN ,J.Am.Chem.Soc.91,2115 (1969).

59)T.BÄSSLER und M.HANACK,J.Am.Chem.Soc.91,2117(1969).

60)W.EYMANN und M.HANACK,Tetrahedron Lett.1976,3507.

61)a) S.WINSTEIN,quart.Rev.Chem.Soc.23,141(1969).

b) S.WINSTEIN und J.SONNENBERG,J.Am.Chem.Soc.83,3235 (1961).

62)Für die Überlassung von Cycloheptenylbromid danke ich L.SPROESSER

63)J.WOLINSKI und K.L.ERICKSON,J.Org.Chem.30,2208(1965).

64)K.L.ERICKSON,J.MARKSTEIN und K.KIM,J.Org.Chem.36, 1024(1971).

65)T.BÄSSLER und M.HANACK,Tetrahedron Lett.1971,2171.

66)Für die Überlassung von Brommethyltriphenylphosphoniumbromid danke ich E.WEBER

67)H.L.HERZOG,Org.Synthesis 31,82(1951).

68)GUSTAVSON,J.prakt.Chem. [2],54,97(1896).

69)H.O.HOUSE,R.C.LORD und H.S.RAO,J.Org.Chem.21,1487(1956).

70)J.D.ROBERTS und C.W.SAUER,J.Am.Chem.Soc.71,3925(1949).

71)J.D.ROBERTS und R.H.MAZUR,J.Am.Chem.Soc.73,2509(1951).

72)J.D.ROBERTS und R.H.MAZUR,J.Am.Chem.Soc.73,3542(1951).

73)N.YOUSIFF,Dissertation Tübingen (1971).

74)T.GRAMSTAD und R.N.HASZELDINE,J.Chem.Soc.1957,4069.

75)Ich danke F.PRADL für die Anfertigung der ^{13}C-NMR-Spektren und die Mithilfe bei der Interpretation

76)A.G.MARTINEZ,persönliche Mitteilung.

LEBENSLAUF

Rainer Märkl,geboren am 19.Oktober 1952 in Tübingen.Sohn des Kaufmanns Fritz Märkl und seiner Ehefrau Anneliese geb. Veser.

1959-1963	Grundschule in Balingen
1963-1971	Gymnasium in Balingen
Juni 1971	Abitur
1971-1978	Studium der Chemie in Tübingen mit Abschluß Diplom
April 1974	Vordiplomprüfung
Mai 1977	Hauptdiplomprüfung
August 77-Januar 78	Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr.M.Hanack mit dem Thema "Zur Frage des Mechanismus der Solvolyse von Cyclopentenyltriflat
Januar 78-September 8o	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.M.Hanack

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

E.Bayer,W.Braun,F.Gönnenwein,G.Häfelinger,M.Hanack,G.Jung, S.Kemmler-Sack,D.Krug,U.Kunze,E.Lindner,I.P.Lorenz,H.Mauser, E.Müller,H.Oberhammer,D.Oelkrug,E.Pracht,W.Rüdorff,W.Rundel, F.F.Seelig,J.Strähle,W.Zeil.

ifo Druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321